

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 41 256.1

Anmeldetag: 6. September 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Chirale Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe

Priorität: 21. August 2002 DE 102 38 115.1

IPC: C 07 F, C 07 B und B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hubinger

Chirale Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe

5 Die vorliegende Erfindung betrifft chirale Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe, ein Verfahren zur Herstellung chiraler Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe sowie deren Verwendung in asymmetrischen Synthesen.

10 Enantiomerenangereicherte chirale Verbindungen sind wertvolle Ausgangssubstanzen zur Herstellung von Agrochemikalien und Pharmazeutika. Dabei hat die asymmetrische Katalyse für die Synthese solcher enantiomerenangereicherten chiralen Verbindungen eine große technische Bedeutung gewonnen.

15 Die Vielzahl der Publikationen auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese zeigen deutlich, dass Übergangsmetallkomplexe von Diphosphorverbindungen als Katalysatoren in asymmetrisch geführten Reaktionen besonders geeignet sind. Insbesondere haben Übergangsmetallkomplexe von Diphosphorverbindungen als Katalysatoren in asymmetrischen Hydrierungen von C=O, C=N und C=C-Bindungen, Hydrocyanierungen und Hydroformylierungen Eingang in technische Prozesse gefunden.

20 So ist aus US Patent 5,175,335; Rajan Babu, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 6325-6326 und Rajan Babu, J. Org. Chem., 1997, 62, 6012-6028 bekannt, enantiomerenangereicherte 1,6-substituierte 3,4-(Bisphosphinito)tetrahydrofurane bzw. deren Übergangsmetallkomplexe für asymmetrische Hydrocyanierungen und Hydrie-
25 rungen einzusetzen.

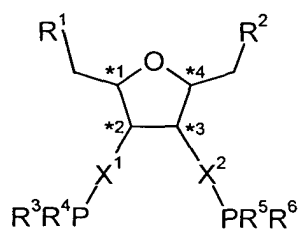
Weiterhin ist der Einsatz von enantiomerenangereicherten 3,4-(Bisphosphino)tetrahydrofuranen und deren Übergangsmetallkomplexen in asymmetrischen Hydrierungen aus EP-A 885 897 und A. Terfort, Synthesis, 1992, 10, 951-953 bekannt.
30 Enantiomerenangereicherte 3,4-(Biphosphito)tetrahydrofurane sind beispielsweise in

W. R. Jackson, Aust. J. Chem., 1982, 35, 2069-2075 beschrieben, 3,4-(Phosphino-phosphito)tetrahydrofurane in A. Kless, Tetrahedron: Asymmetry, 1996, 7, 33-36.

Der Nachteil an allen genannten enantiomerenangereicherten 3,4-(Diphosphor)-tetrahydrofuranen ist, dass eine sterische und elektronische Variation des zentralen Tetrahydrofuranerüsts, die für eine gezielte Optimierung und Adaptierung des Liganden und damit des Katalysators für ein vorgegebenes Substrat notwendig ist, nur in sehr begrenztem Umfang und durch zahlreiche, aufwändige Syntheseschritte möglich ist. Diese Nachteile machen eine industrielle Nutzung solcher Liganden und den daraus herstellbaren Katalysatoren unwirtschaftlich.

Es bestand daher das Bedürfnis, ein in seinen sterischen und elektronischen Eigenschaften leicht variierbares Ligandensystem zu entwickeln, dessen Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese wie insbesondere asymmetrischen Hydrogenierungen neben hoher Enantioselektivität auch hohen Umsatzraten ermöglichen.

Es wurden nun Diphosphorverbindungen der Formel (I) gefunden,



(I),

in der

- *1, *2, *3 und *4 jeweils unabhängig voneinander ein stereogenes Kohlenstoffatom markieren, das in R- oder S- Konfiguration vorliegt,

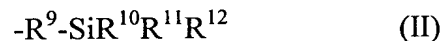
X^1 und X^2 jeweils unabhängig voneinander fehlen oder für Sauerstoff stehen und

- 5 • R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander stehen können für: Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Fluoralkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_4 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{25} -Arylalkyl, C_6 - C_{26} -Arylalkenyl oder NR^7R^8 , OR^8 , $-(C_1-C_8-Alkyl)-OR^8$, $-(C_1-C_8-Alkyl)-NR^7R^8$ oder $-O_2CR^8$,

10 wobei R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander für C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{15} -Arylalkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen oder R^7 und R^8 zusammen für einen cyclischen Aminorest mit insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

oder R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander für Reste der Formel (II) stehen

15



in der

R^9 fehlt, für Sauerstoff oder Methylen steht und

20

R^{10} , R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig voneinander für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{15} -Arylalkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen und

25

- R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander für R^{13} , OR^{14} oder $NR^{15}R^{16}$ stehen, wobei R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{15} -Arylalkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen oder $NR^{15}R^{16}$ zusammen für einen cyclischen Aminorest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht oder R^3 und R^4 bzw. R^5 und R^6 jeweils zusammen für $-O-R^{17}-O-$ stehen, wobei R^{17} für Reste steht, die ausgewählt sind aus der Gruppe C_2 - C_4 -Alkylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,1'-Ferrocenylen, 1,2-Ferrocenylen, 2,2'-(1,1'-Binaphtylen), 2,2'-(1,1')-Biphenylen und 1,1'-(Diphenyl-2,2'-methylen)-

30

diyl, wobei die genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Reste substituiert sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Chlor, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkyl.

5 Im Rahmen der Erfindung können alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restedefinitionen, Parameter und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Weise kombiniert werden.

10 **Alkyl** beziehungsweise Alkylen beziehungsweise Alkoxy beziehungsweise Alkenyl bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- beziehungsweise Alkylen- beziehungsweise Alkoxy- beziehungsweise Alkenyl-Rest. Gleiches gilt für den nichtaromatischen Teil eines Arylalkyl-Restes.

15 C₁-C₄-Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, C₁-C₈-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, neo-Pentyl, 1-Ethylpropyl, cyclo-Hexyl, cyclo-Pentyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 20 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl und n-Octyl, C₁-C₁₂-Alkyl weiter darüber hinaus 25 beispielsweise für Adamantyl, die isomeren Menthyle, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl, C₁-C₂₀-Alkyl noch weiter darüber hinaus beispielsweise für n-Hexadecyl und n-Octadecyl.

C₁-C₈-Alkoxy steht beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy, n-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, neo-Pentoxy, 1-Ethylpropoxy, cyclo-Hexoxy, cyclo-Pentoxy, n-

30

Hexoxy und n-Octoxy, C_1 - C_{12} -Alkoxy weiter darüber hinaus beispielsweise für Adamantoxy, die isomeren Menthoxy-Reste, n-Decoxy und n-Dodecoxy.

5 C_2 - C_{20} -Alkenyl steht beispielsweise für Vinyl, 1-Propenyl, iso-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 1-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl.

10 **Fluoralkyl** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Rest, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Fluoratome substituiert ist.

Beispielsweise steht C_1 - C_{20} -Fluoralkyl für Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl, Nonafluorbutyl, Perfluorooctyl, Perfluordodecyl und Perfluorhexadecyl.

15 **Aryl** bedeutet jeweils unabhängig einen heteroaromatischen Rest mit 5 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, vorzugsweise jedoch für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen.

25 Beispiele für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen sind zum Beispiel Phenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl oder Fluorenyl, heteroaromatische Reste mit 5 bis 18 Gerüstkohlenstoffatomen in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können sind beispielsweise Pyridinyl, Oxazolyl, Benzofuran-yl, Dibenzofuran-yl oder Chinolinyl.

30 Weiterhin kann der carbocyclische aromatische Rest oder heteroaromatische Rest mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein,

die ausgewählt sind aus der Gruppe Chlor, Fluor, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Fluoralkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Di(C₁-C₈-alkyl)amino, COO(C₁-C₈-Alkyl), CON(C₁-C₈-Alkyl)₂, COO(C₁-C₈-Arylalkyl), COO(C₄-C₁₄-Aryl), CO(C₁-C₈-Alkyl), C₅-C₁₅-Arylalkyl oder Tri(C₁-C₆-alkyl)siloxy.

5

Gleiches gilt analog für **Aryloxy**-Reste.

Arylalkyl bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Rest, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Aryl-Reste gemäß obiger Definition substituiert sein kann.

10

C₅-C₂₅-Arylalkyl steht beispielsweise für Benzyl, Diphenylbenzyl, Triphenylbenzyl (Trityl), 1-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 1-Phenyl-1-methylethyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Phenylbutyl, 1-Phenyl-1-methylpropyl, 1-Phenyl-2-methylpropyl, Phenyl-1,1-dimethylethyl, 1-,2-,3-,4- oder 5-Phenylpentyl, Phenyl-1-methylbutyl, Phenyl-2-methylbutyl, Phenyl-3-methylbutyl, Phenyl-2,2-dimethylpropyl, Phenyl-1-ethylpropyl, 1-Naphthylmethyl, 1-Naphthylethyl, Naphthyl-1-methylethyl, Naphthylbutyl, Naphthyl-1-methylpropyl, Naphthyl-2-methylpropyl, Naphthyl-1,1-dimethylethyl, Naphthylpentyl, Naphthyl-1-methylbutyl, Naphthyl-2-methylbutyl, Naphthyl-3-methylbutyl, Naphthyl-2,2-dimethylpropyl oder Naphthyl-1-ethylpropyl, sowie ihre isomeren oder stereoisomeren Formen.

15

20

Arylalkenyl bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkenyl-Rest, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Aryl-Reste gemäß obiger Definition substituiert sein kann.

25

C₆-C₂₆-Arylalkenyl steht beispielsweise für 1-Phenylvinyl oder 2-Phenylvinyl.

Im Folgenden werden die bevorzugten Substitutionsmuster für Verbindungen der Formel (I) definiert:

30

*¹, *², *³, *⁴ definieren zusammen folgende Stereoisomere des zentralen substituierten Furanringes:

(1R,2R,3R,4R), (1R,2R,3R,4S), (1R,2R,3S,4S), (1R,2S,3S,4S), (1R,2S,3R,4S),
 5 (1R,2S,3S,4R), (1R,2R,3S,4R), (1S,2S,3R,4S), (1S,2S,3S,4S), (1S,2S,3S,4R),
 (1S,2S,3R,4R), (1S,2R,3R,4R), (1S,2R,3S,4R), (1S,2R,3R,4S), (1S,2S,3R,4S),
 (1R,2R,3S,4R), bevorzugt (1R,2R,3R,4R), (1R,2R,3R,4S), (1R,2S,3S,4S),
 (1R,2S,3S,4R), (1R,2R,3S,4R), (1S,2S,3R,4S), (1S,2S,3S,4S), (1S,2S,3S,4R),
 (1S,2R,3R,4R), (1S,2R,3R,4S), (1S,2S,3R,4S), (1R,2R,3S,4R).

10

R¹ und R² stehen bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₄-C₁₄-Aryl, O-R⁸, O₂C-R⁸, wobei R⁸ vorzugsweise für C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₂₅-Arylalkyl oder C₄-C₁₄-Aryl steht, oder OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰, R¹¹, und R¹² vorzugsweise jeweils
 15 unabhängig für C₁-C₁₂-Alkyl oder C₄-C₁₄-Aryl stehen.

R¹ und R² stehen besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, tert.-Butoxy, Trityloxy, tert-Butyldimethylsilyloxy, tert-Butyldiphenylsilyloxy, Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Triisopropylsilyloxy, neo-Pentoxy oder 1-Adamantoxy.
 20

Im Rahmen der Erfindung sind solche Verbindungen der Formel (I) jeweils bevorzugt, in denen R¹ und R² identisch sind.

25 R³, R⁴, R⁵ und R⁶ stehen bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für R¹³, OR¹⁴ oder NR¹⁵R¹⁶, wobei R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ jeweils unabhängig für C₁-C₁₂-Alkyl oder C₄-C₁₄-Aryl stehen oder NR¹⁵R¹⁶ zusammen für einen cyclischen Aminorest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Pyrrolidinyl oder Piperidinyl steht oder R³ und R⁴ bzw. R⁵ und R⁶ jeweils zusammen für -
 30 O-R¹⁷-O- stehen, wobei R¹⁷ für Ethylen, 1,2-Phylen, 1,3-Phylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,1'-Ferrocenylen, zweifach oder vierfach durch C₁-C₈-Alkyl

substituiertes 1,1'-(Diphenyl-2,2'-methylen)-diyl, 1,2-Ferrocenylen, 2,2'-(1,1'-Binaphtylen) oder 2,2'-(1,1')-Biphenylen steht, wobei 2,2'-(1,1'-Binaphtylen) oder 2,2'-(1,1')-Biphenylen zumindest in 6,6'-Position durch Reste substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkyl und weiterhin in 5,5'-,4,4'-, 3,3'- oder 2,2'-Position durch Reste substituiert sein kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Chlor, C₁-C₈-Alkoxy und C₁-C₈-Alkyl.

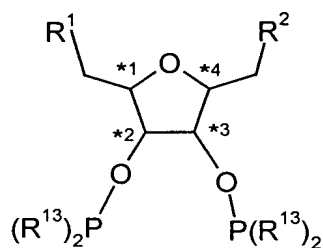
R³, R⁴, R⁵ und R⁶ stehen besonders bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für R¹³, OR¹⁴ oder NR¹⁵R¹⁶, wobei R¹³ und R¹⁴ jeweils unabhängig steht für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Phenyl, 2-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie o-Tolyl, 3-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie m-Tolyl, 4-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie p-Tolyl, 2,6-Di-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Di-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie 2,4-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie 3,5-Dimethylphenyl, 3,4,5-Tri-(C₁-C₈)-alkylphenyl wie Mesityl und Isityl, 2-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl wie o-Anisyl und o-Phenetyl, 3-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl wie m-Anisyl und m-Phenetyl, 4-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl wie p-Anisyl und p-Phenetyl, 2,4-Di-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl wie 2,4-Dimethoxyphenyl, 2,6-Di-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl wie 2,6-Dimethoxyphenyl, 3,5-Di-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl wie 3,5-Dimethoxyphenyl, 3,4,5-Tri-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl wie 3,4,5-Trimethoxyphenyl, 3,5-Dialkyl-4-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl wie 3,5-Dimethyl-4-anisyl, 3,5-(C₁-C₈)-Dialkyl-4-di-(C₁-C₈)-alkylaminophenyl, 3,5-Dimethyl-4-dimethylamino-phenyl, 4-Di-(C₁-C₈)-alkylaminophenyl wie 4-Diethylaminophenyl und 4-Dimethylaminophenyl, 3,5-Bis-[(C₁-C₄)-fluoralkyl]phenyl wie 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, 2,4-Bis-[(C₁-C₄)-fluoralkyl]phenyl wie 2,4-Bis-trifluormethylphenyl, 4-[(C₁-C₄)-Fluoralkyl]phenyl wie 4-Trifluormethylphenyl und ein-, zwei- drei-, vier- oder fünffach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Fluorenyl oder Naphthyl wie 4-Fluorphenyl und 4-Chlorphenyl und NR¹⁵R¹⁶ als Ganzes für Dimethylamino, Diethylamino, Pyrrolidino oder Diisopropylamino steht. Weiterhin stehen besonders bevorzugt R³ und R⁴

- beziehungsweise R^5 und R^6 jeweils paarweise für $O-R^{17}-O$, wobei R^{17} für 1,1'-Bis-(4,6-di-(C_1-C_8 -Alkyl)-phenyl)-2,2'-methylen)-diyl wie insbesondere 1,1'-Bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenyl)-2,2'-methylen)-diyl und 1,1'-Bis-(4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-phenyl)-2,2'-methylen)-diyl steht oder wobei
- 5 R^{17} für (R)-1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl, (S)-1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl, (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl, (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl, 1,1'-[Bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenyl)-2,2'-methylen)]-diyl oder 1,1'-[Bis-(4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-2,2'-methylen)]-diyl steht.

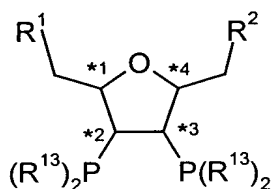
- 10 Im Rahmen der Erfindung sind solche Verbindungen der Formel (I) jeweils bevorzugt, in denen R^3 und R^4 bzw. R^5 und R^6 paarweise identisch sind.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formeln (Ia) bis (Ii)

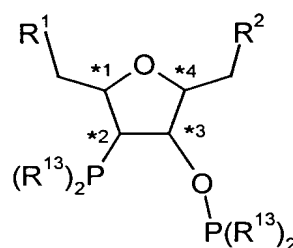
15



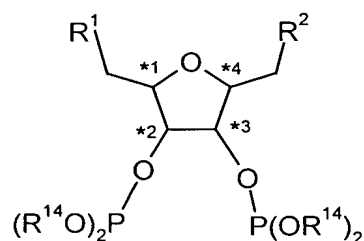
(Ia)



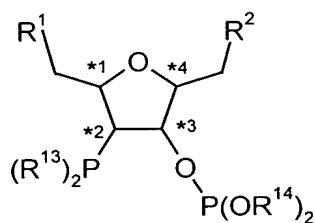
(Ib)



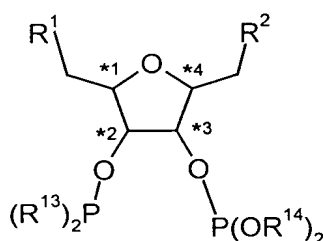
(Ic)



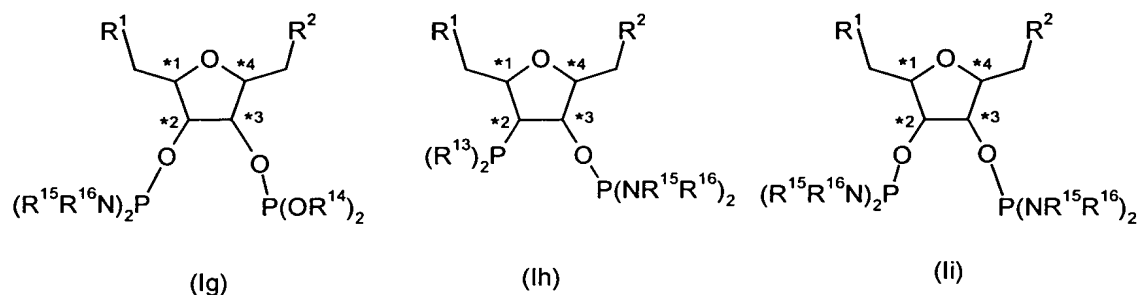
(Id)



(Ie)



(If)



in denen *¹, *², *³, *⁴, R¹, R², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ die unter der Formel (I) genannte Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzen.

5

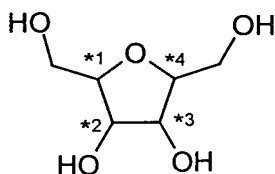
Als Verbindungen der Formel (I) seien genannt:

2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-D-mannit,
 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit, 2,3-bis-*O*-(Di-
 phenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2,3-bis-
 10 *O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-L-iditol, 2,3-bis-*O*-
 (Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-L-iditol, 2,3-
 bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-L-iditol, 2,3-bis-*O*-(Di(4-
 Methoxyphenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-
 mannit, 2,3-bis-*O*-(Di((4-Trifluoromethyl)phenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyl-
 15 diphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2-*O*-(Di(2,4-Dimethylphenyl)phosphino)-3-*O*-
 (diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2-*O*-
 (Di(2,4-Dimethylphenyl)phosphino)-3-*O*-(4,8-ditert-butyl-2,10-dimethyl-12H-di-
 benzo[δ,γ][1,3,2]dioxaphosphocino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-
 D-mannit und 2-*O*-(Di(2,4-Dimethylphenyl)phosphino)-3-*O*-(2,10-dimethyl-4,8-
 20 bis(1-methylcyclohexyl)-12H-dibenzo[δ,γ][1,3,2]dioxaphosphocino)-1,6-di-*O*-(*tert*-
 butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit.

Der Begriff stereoisomerenangereichert umfasst im Sinne der Erfindung insbeson-
 dere stereoisomerenreine Verbindungen oder auch Mischungen von stereoisomeren
 25 Verbindungen in denen ein Stereoisomeres in einem größeren relativen Anteil als das
 oder die anderen Stereoisomere, bevorzugt in einem relativen Anteil von 50 % bis

100 Mol-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 98 bis 100 Mol-%, vorliegt.

Die Verbindungen der Formel (I) beziehungsweise (Ia) bis (Ii) können ausgehend von
5 den bekannten 2,5-Anhydrocyclopentosen der Formel (III) hergestellt werden.



(III)

2,5-Anhydrocyclopentosen der Formel (III) sind beispielsweise:

10 2,5-Anhydro-D-mannit, 2,5-Anhydro-L-mannit, 2,5-Anhydro-L-iditol, 2,5-Anhydro-D-iditol, 2,5-Anhydro-L-glucitol, 2,5-Anhydro-D-glucitol, 2,5-Anhydro-altritol, 2,5-Anhydro-D-altritol, 2,5-Anhydro-galactitol, 2,5-Anhydro-allitol.

Als bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (III) seien genannt:

15 2,5-Anhydro-D-mannit und 2,5-Anhydro-L-iditol. Im Rahmen der Erfindung sind insbesondere solche Verbindungen der Formel (I) bevorzugt, die ausgehend von 2,5-Anhydro-D-mannit und 2,5-Anhydro-L-iditol nach den nachfolgend beschriebenen Methoden erhältlich sind.

20 Die Verbindungen der Formel (III) können durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (IV)



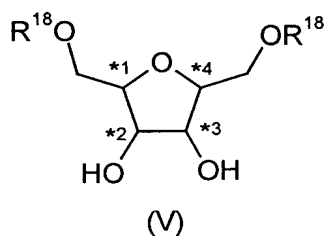
25 in der R^{18} für R^8 , $R^8\text{CO}$ oder $\text{OSi}R^{10}R^{11}R^{12}$ stehen und wobei R^8 , R^{10} , R^{11} und R^{12} die unter der Formel (I) genannte Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzen oder R^{18}

für $R^{19}\text{-SO}_2\text{-}$ steht, wobei R^{19} für $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Fluoralkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{25}\text{-Arylalkyl}$ oder $\text{C}_4\text{-C}_{24}\text{-Aryl}$ steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht

5

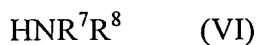
in Verbindungen der Formel (V) überführt werden,



10 in der R^{18} jeweils unabhängig voneinander die unter der Formel (IV) genannte Bedeutung besitzt.

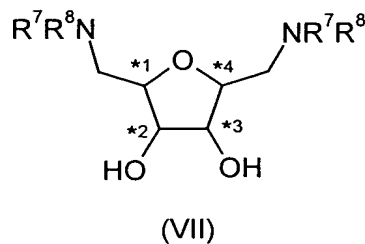
Verbindungen der Formel (V) in denen R^{18} für $R^{19}\text{SO}_2\text{-}$ steht, können weiterhin durch Umsetzung mit Aminen der Formel (VI)

15



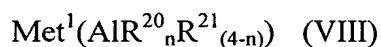
in der R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander die unter der Formel (I) angegebenen Bedeutungen und Vorzugsbereiche besitzen in Verbindungen der Formel (VII) überführt werden,

20



in der R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander die unter der Formel (IV) genannte Bedeutung besitzen.

5 Weiterhin können Verbindungen der Formel (V) in denen R^{18} für $R^{19}SO_2$ - steht durch Umsetzung mit komplexen Hydriden der Formel (VIII),



10 in der Met^1 für Lithium, Natrium oder Kalium, bevorzugt für Lithium

R^{20} für Wasserstoff

n für 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt für 4 und

15 R^{20} für C_1 - C_4 -Alkyl steht

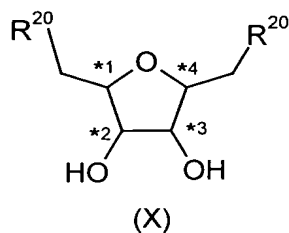
oder durch Umsetzung mit Organolithiumverbindungen der Formel (IX),



20

in der R^{20} für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Fluoralkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_4 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{25} -Arylalkyl, C_6 - C_{26} -Arylalkenyl, $-(C_1-C_8-Alkyl)-OR^8$, $-(C_1-C_8-Alkyl)-NR^7R^8$ oder (z.B. als cyclisches Acetal) geschütztes $-(C_1-C_8-Alkyl)-CO-R^8$ steht zu Verbindungen der Formel (X) umgesetzt werden,

25

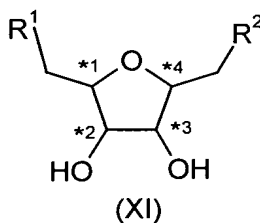


in der R²⁰ die unter den Formeln (VIII) und (IX) angegebene Bedeutung besitzt.

Dabei wird aufgrund der Acidität der freien 2- und 3-Hydroxygruppen vorteilhafterweise ein Überschuss der Organolithiumverbindungen oder der komplexen Hydride eingesetzt oder die 3,4-Dioleinheit in an sich bekannter Weise durch Überführung beispielsweise in ein cyclisches Acetal geschützt und anschließend wieder entschützt.

Die Verbindungen der Formeln (V), (VII) und (X) umfassen zusammen die Verbindungen der Formel (XI), die als Zwischenprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) verwendet werden können.

In Formel (XI)



besitzen R¹ und R² die gleiche Bedeutung und Vorzugsbereiche wie unter Formel (I) beschrieben.

Aus den Verbindungen der Formel (XI) können in prinzipiell bekannter Weise (siehe auch Rajan Babu, J. Org. Chem., 1997, 62, 6012-6028) durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (XIIa),

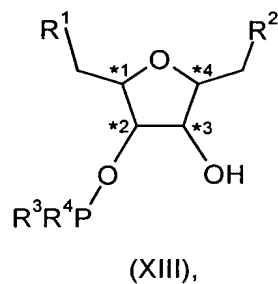


in der R³ und R⁴ die gleiche Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzen die unter der Formel (I) angegeben sind und

Y für Chlor, Brom, Iod, Dimethylamino oder Diethylamino, vorzugsweise für Chlor steht,

die Verbindungen der Formel (XIII) erhalten werden,

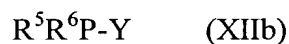
5



in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die gleiche Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzen, wie sie unter der Formel (I) beschrieben sind.

10

Die Verbindungen der Formel (XIII) können weiterhin mit Verbindungen der Formel (XIIb),

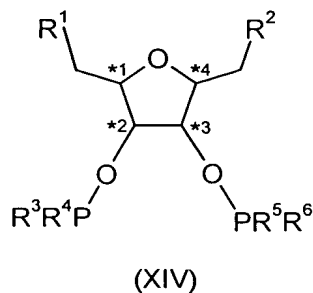


15

in der R^5 und R^6 die gleichen Bedeutungen und Vorzugsbereiche besitzen, die unter der Formel (I) angegeben sind und Y die gleiche Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzt die unter der Formel (XIIa) angegeben sind

20

zu Verbindungen der Formel (XIV) umgesetzt werden,



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die gleichen Bedeutungen und Vorzugsbereiche besitzen, die unter der Formel (I) angegeben sind.

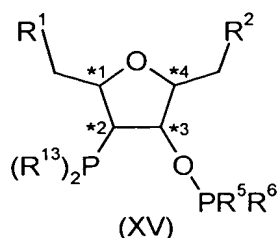
- 5 Sind die Verbindung (XIIa) und (XIIb) identisch, kann die Reaktion auch in einem Schritt durchgeführt werden. Vorteilhafterweise werden die Umsetzungen von (XI) zu (XIV), (XI) zu (XIII) oder (XIII) zu (XIV) in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Aminen oder aromatischen Stickstoffbasen wie Triethylamin, Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin durchgeführt. Alternativ dazu kann die Umsetzung
- 10 auch nach zumindest teilweiser Deprotonierung der Alkoholfunktionen erfolgen.

- Als Lösungsmittel für die Umsetzungen eignen sich beispielsweise chlorierte Alkane wie Methylchlorid, alkyliche Kohlenwasserstoffe wie z.B. Hexan, Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol, Pyridine, Benzol, Ketone wie z.B.
- 15 Aceton oder Carbonsäureester wie z.B. Ethylacetat oder Dialkylether, wie z.B. THF oder MTBE. Bevorzugt wird als Lösungsmittel Methylenchlorid eingesetzt.

- Auf beschriebene Weise sind insbesondere die Verbindungen der Formeln (Ia), (Id), (If), (Ig) und (Ii) mit der oben genannten Bedeutung und Vorzugsbereichen erhältlich.
- 20

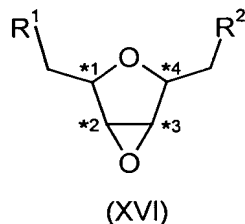
Die Verbindungen der Formeln (XIII) und (XIV) sind von der Erfindung ebenfalls umfasst. Dabei gelten für die gleichen Bedeutungen und Vorzugsbereiche die unter der Formel (I) angegeben wurden.

- 25 Weiterhin können Verbindungen der Formel (XV)



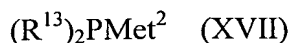
in der R^1 , R^2 , R^5 , R^6 und R^{13} die unter der Formel (I) angegebenen Bedeutungen und Vorzugsbereiche besitzen durch ein erfindungsgemäßes Verfahren dadurch hergestellt werden, dass Verbindungen der Formel (XVI)

5



in der R^1 und R^2 die unter der Formel (I) genannte Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzen in Gegenwart von Verbindungen der Formel (XVII),

10



in der

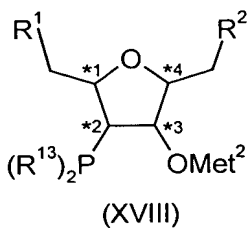
15

Met^2 für Lithium, Natrium oder Kalium steht und

R^{13} die unter der Formel (I) genannte Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzt

zu Verbindungen der Formel (XVIII) umsetzt,

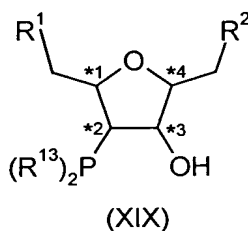
20



in der R^1 , R^2 , Met^2 und R^{13} die vorstehend genannte Bedeutung besitzen

und die Verbindungen der Formel (XVIII) mit Verbindungen der Formel (XIIf) mit der dort angegebenen Bedeutung zu Verbindungen der Formel (XV) umsetzt.

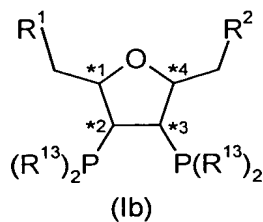
Alternativ können die Verbindungen der Formel (XVII) durch Ansäuern in Verbindungen der Formel (XIX) überführt werden



und dann durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (XIIf) in Verbindungen der Formel (XV) überführt werden. Diese Umsetzung kann wie für die Darstellung der Verbindungen der Formel (XIV) beschrieben durchgeführt werden.

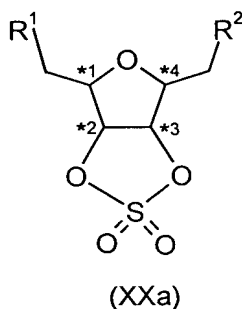
Die Verbindungen der Formel (XV) umfassen insbesondere die erfindungsgemäß bevorzugten Verbindungen der Formeln (Ic), (Ie), (If) und (Ih).

Die Verbindungen der Formel (Ib)

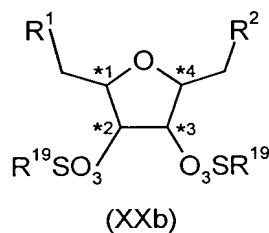


können in an sich bekannter Weise (siehe auch Terfort, Synthesis, 1992, 951-953) beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass Verbindungen der Formel (XXa)

- 19 -



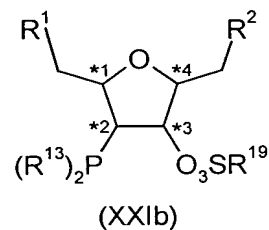
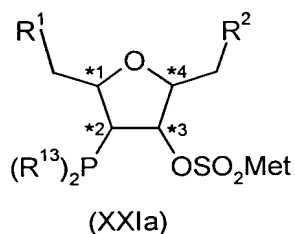
oder Verbindungen der Formel (XXb),



5

in denen R^1 und R^2 die unter der Formel (I) genannte Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzt und R^{19} die unter der Formel (VII) genannte Bedeutung und Vorzugsbereiche besitzt, zunächst mit Phosphiden der Formel (XVII) umgesetzt und dabei zu Verbindungen der Formel (XXIa) oder zu Verbindungen der Formel (XXIb) gelangt

10



15 und die Verbindungen der Formel (XXIa) oder zu Verbindungen der Formel (XXIb) mit Verbindungen der Formel (XVII) zu Verbindungen der Formel (Ib) umgesetzt.

Sind in Formel (Ib) die Reste $P(R^{13})_2$ jeweils identisch, kann die Umsetzung auch in einem Schritt erfolgen.

Die Verbindungen der Formeln (XXIa) und (XXIb) sind von der Erfindung ebenfalls umfasst.

5 Die Verbindungen der Formeln (XXb) sind teilweise literaturbekannt (siehe beispielsweise Tetrahedron: Asymmetry, 2000, 11, 2899 bis 2906). Weitere Verbindungen der Formeln (XXa) und (XXb) sind analog zur Literatur herstellbar. Die Verbindungen der Formel (XXb) sind als besonders geeignete Zwischenverbindungen zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) von der Erfindung ebenfalls umfasst.

10

Die Erfindung umfasst weiterhin Übergangsmetallkomplexe, die die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) enthalten.

15

Übergangsmetallkomplexe sind bevorzugt solche von Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und Kupfer, bevorzugt solche von Ruthenium, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und Kupfer.

20

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe eignen sich insbesondere als Katalysatoren. Daher sind von der Erfindung auch Katalysatoren umfasst, die die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe enthalten.

25

Als Katalysatoren können beispielsweise entweder isolierte Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden oder solche Übergangsmetallkomplexe, die durch Umsetzung von Übergangsmetallverbindungen und Verbindungen der Formel (I) erhältlich sind.

30

Isolierte Übergangsmetallkomplexe, die die Verbindungen der Formel (I) enthalten, sind vorzugsweise solche, in denen das Verhältnis von Übergangsmetall zu Verbindung der Formel (I) 1:1 beträgt.

Bevorzugt sind dabei die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (XXIII)



in der (I) für Verbindungen der Formel (I) mit der dort genannten Bedeutung und
 5 deren Vorzugsbereichen steht und

M für Rhodium oder Iridium und

10 L^1 jeweils für ein C_2 - C_{12} -Alken wie beispielsweise Ethylen oder Cycloocten oder
 ein Nitril wie beispielsweise Acetonitril, Benzonitril oder Benzylnitril steht,
 oder

15 L^1_2 zusammen für ein (C_4 - C_{12})-Dien wie beispielsweise Bicyclo[2.1.1]hepta-2,5-
 dien (Norbornadien) oder 1,5-Cyclooctadien steht.

Als Verbindungen der Formel (XXIII) seien genannt:

[Rh(cod)(2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-D-
 mannit)]BF₄, [Rh(cod)(2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenyl-
 silyl)-2,5-anhydro-D-mannit)]BF₄, [Rh(cod)(2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-
 20 dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit)]BF₄ und [Ir(cod)(2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-
 1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit)]BF₄.

Bevorzugte Übergangsmetallkomplexe sind solche, die durch Umsetzung von
 Übergangsmetallverbindungen und Verbindungen der Formel (I) erhältlich sind.

25 Geeignete Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise solche der Formel
 (XXIIa)



30

in der

M für Rhodium, Iridium, Ruthenium, Nickel, Paladium, Platin oder Kupfer und

5 An¹ für Chlorid, Bromid, Acetat, Nitrat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat
oder Acetylacetonat und

q für Rhodium, Iridium und Ruthenium für 3, für Nickel, Palladium und Platin
für 2 und für Kupfer für 1 steht,

10 oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIb)



in der

15

M für Ruthenium, Iridium, Ruthenium, Nickel, Paladium, Platin oder Kupfer
und

20 An² für Chlorid, Bromid, Acetat, Methansulfonat oder Trifluormethansulfonat,
Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat, Perchlorat, Hexafluoroantimonat,
Tetra(bis-3,5-trifluoromethylphenyl)-borat oder Tetraphenylborat steht und

q für Rhodium und Iridium für 1, für Ruthenium, Nickel, Palladium und Platin
für 2 und für Kupfer für 1 steht,

25

L¹ jeweils für ein C₂-C₁₂-Alken wie beispielsweise Ethylen oder Cycloocten oder
ein Nitril wie beispielsweise Acetonitril, Benzonitril oder Benzylnitril steht,
oder

30 L¹₂ zusammen für ein (C₄-C₁₂)-Dien wie beispielsweise Bicyclo[2.1.1]hepta-2,5-
dien (Norbornadien) oder 1,5-Cyclooctadien steht

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIc)



5

in der

M für Ruthenium und

10

L² für Arylreste wie zum Beispiel Cymol, Mesityl, Phenyl oder Cyclooctadien, Norbornadien oder Methylallyl steht

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIId)

15



in der

M für Palladium, Nickel, Iridium oder Rhodium und

20

An³ für Chlorid oder Bromid steht und

Me für Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium oder organisches Ammonium steht und

25

q für Rhodium und Iridium für 3, für Nickel, Palladium und Platin für 2 steht,

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIe)

30



in der

M für Iridium oder Rhodium und

5 L^3 für (C_4-C_{12}) -Dien wie beispielsweise Bicyclo[2.1.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien) oder 1,5-Cyclooctadien steht und

10 An^4 für ein nicht oder schwach koordinierendes Anion wie zum Beispiel Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Perchlorat, Hexafluoroantimonat, Tetra(bis-3,5-trifluormethylphenyl)-borat oder Tetraphenylborat steht.

Darüber hinaus sind als Übergangsmetallverbindungen beispielsweise Ni(1,5-Cyclooctadien)₂, Pd₂(dibenzylidenaceton)₃, Pd[PPh₃]₄, Cyclopentadienyl₂Ru,
 15 Rh(acac)(CO)₂, Ir(pyridin)2(1,5-Cyclooctadien), Cu(Phenyl)Br, Cu(Phenyl)Cl, Cu(Phenyl)I, Cu(PPh₃)₂Br, [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ und [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ oder mehrkernige verbrückte Komplexe wie beispielsweise [Rh(1,5-cyclooctadien)Cl]₂, [Rh(1,5-cyclooctadien)Br]₂, [Rh(Ethen)₂Cl]₂, [Rh(Cycloocten)₂Cl]₂ geeignet.

20 Bevorzugt werden als Übergangsmetallverbindungen eingesetzt:

[Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)Br]₂, [Rh(cod)₂]ClO₄, [Rh(cod)₂]BF₄, [Rh(cod)₂]PF₆, [Rh(cod)₂]ClO₆, [Rh(cod)₂]OTf, [Rh(cod)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [Rh(cod)₂]SbF₆, RuCl₂(cod), [(Cymol)RuCl₂]₂, [(Benzol)RuCl₂]₂, [(Mesityl)RuCl₂]₂, [(Cymol)RuBr₂]₂, [(Cymol)RuI₂]₂, [(Cymol)Ru(BF₄)₂]₂, [(Cymol)Ru(PF₆)₂]₂,
 25 [(Cymol)Ru(BAr₄)₂]₂ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [(Cymol)Ru(SbF₆)₂]₂, [Ir(cod)Cl]₂, [Ir(cod)₂]PF₆, [Ir(cod)₂]ClO₄, [Ir(cod)₂]SbF₆, [Ir(cod)₂]BF₄, [Ir(cod)₂]OTf, [Ir(cod)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), RuCl₃, NiCl₃, RhCl₃, PdCl₂, PdBr₂, Pd(OAc)₂, Pd₂(dibenzylidenaceton)₃, Pd(acetylacetonat)₂, CuOTf, CuI, CuCl, Cu(OTf)₂, CuBr, CuI, CuBr₂, CuCl₂, CuI₂, [Rh(nbd)Cl]₂,
 30 [Rh(nbd)Br]₂, [Rh(nbd)₂]ClO₄, [Rh(nbd)₂]BF₄, [Rh(nbd)₂]PF₆, [Rh(nbd)₂]OTf,

[Rh(nbd)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl), [Rh(nbd)₂]SbF₆, RuCl₂(nbd),
 [Ir(nbd)₂]PF₆, [Ir(nbd)₂]ClO₄, [Ir(nbd)₂]SbF₆, [Ir(nbd)₂]BF₄, [Ir(nbd)₂]OTf,
 [Ir(nbd)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl), Ir(pyridin)₂(nbd),
 [Ru(DMSO)₄Cl₂], [Ru(CH₃CN)₄Cl₂], [Ru(PhCN)₄Cl₂], [Ru(cod)Cl₂]_n,
 5 [Ru(cod)₄(Methallyl)₂], [Ru(acetylacetonat)₃]

Noch weiter bevorzugt sind [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)Br]₂, [Rh(cod)₂]ClO₄,
 [Rh(cod)₂]BF₄, [Rh(cod)₂]PF₆, [Rh(cod)₂]ClO₆, [Rh(cod)₂]OTf, [Rh(cod)₂]BAr₄ (Ar
 = 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl), [Rh(cod)₂]SbF₆, [Rh(nbd)Cl]₂, [Rh(nbd)Br]₂,
 10 [Rh(nbd)₂]ClO₄, [Rh(nbd)₂]BF₄, [Rh(nbd)₂]PF₆, [Rh(nbd)₂]OTf, [Rh(nbd)₂]BAr₄ (Ar
 = 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl), [Rh(nbd)₂]SbF₆, [Ir(cod)Cl]₂, [Ir(cod)₂]PF₆,
 [Ir(cod)₂]ClO₄, [Ir(cod)₂]SbF₆, [Ir(cod)₂]BF₄, [Ir(cod)₂]OTf, [Ir(cod)₂]BAr₄ (Ar =
 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl).

15 Die Menge der eingesetzten Übergangsmetallverbindungen kann beispielsweise 25
 bis 200 mol-% bezogen auf die eingesetzte chirale Diphosporverbindung der
 allgemeinen Formel (I) betragen, bevorzugt sind 50 bis 150 mol-%, ganz besonders
 bevorzugt 75 bis 125 mol-% und noch weiter bevorzugt 100 bis 115 mol-%.

20 Die Katalysatoren, die die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe enthalten
 eignen sich insbesondere für den Einsatz in einem Verfahren zur Herstellung von
 stereoisomerenangereicherten, bevorzugt enantiomerenangereicherten Verbindungen.

Bevorzugt werden die Katalysatoren für asymmetrische 1,4-Additionen, asymme-
 25 trische Hydroformylierungen, asymmetrische Hydrocyanierungen, asymmetrische
 Heck-Reaktionen und asymmetrische Hydrogenierungen eingesetzt, besonders
 bevorzugt für asymmetrische Hydrogenierungen.

Bevorzugte asymmetrische Hydrogenierungen sind beispielsweise Hydrogenierungen
 30 von prochiralen C=C-Bindungen wie zum Beispiel prochirale Enamine, Olefine,

Enolether, C=O-Bindungen wie zum Beispiel prochirale Ketone und C=N-Bindungen wie zum Beispiel prochirale Imine. Besonders bevorzugte asymmetrische Hydrogenierungen sind Hydrogenierungen von prochiralen C=C-Bindungen wie zum Beispiel prochirale Enamine, Olefine, und C=N-Bindungen wie zum Beispiel prochirale Imine.

Von der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von stereoisomerenangereicherten, bevorzugt enantiomerenangereicherten Verbindungen durch katalytische Hydrierung von Olefinen, Enaminen, Enamiden, Iminen oder Ketonen umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Katalysatoren solche verwendet werden, die Übergangsmetallkomplexe von Verbindungen der Formel (I) mit der dort angegebenen Bedeutung verwendet werden.

Die Menge der eingesetzten Übergangsmetallverbindung oder des eingesetzten Übergangsmetallkomplexes kann beispielsweise 0.001 bis 5 mol-% bezogen auf das eingesetzte Substrat betragen, bevorzugt sind 0.001 bis 0,5 mol-%, ganz besonders bevorzugt 0.001 bis 0,1 mol-% und noch weiter bevorzugt 0,001 bis 0,008 mol-% .

In einer bevorzugten Ausführungsform können asymmetrische Hydrogenierungen beispielsweise so durchgeführt werden, dass der Katalysator aus einer Übergangsmetallverbindung und Verbindung der Formel (I) gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel erzeugt wird, das Substrat zugegeben wird und die Reaktionsmischung bei Reaktionstemperatur unter Wasserstoffdruck gesetzt wird.

Besonders bevorzugt kommen für asymmetrische Hydrogenierungen als Metallverbindungen solche der allgemeinen Formel (XXIV) zum Einsatz



wobei M für Rhodium oder Iridium steht und L^3 und An die oben genannte Bedeutung besitzen,

oder zweikernige Komplexe wie zum Beispiel $[\text{Rh}(1,5\text{-cyclooctadien})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(1,5\text{-cyclooctadien})\text{Br}]_2$, $[\text{Rh}(\text{Ethen})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{Cycloocten})_2\text{Cl}]_2$.

- 5 Besonders bevorzugte Metallverbindungen für asymmetrische Hydrogenierungen sind $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{OTf}$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$, und $[\text{Rh}(\text{Norbornadien})_2]\text{OTf}$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden in einem ausgeheizten Glasautoklaven werden Übergangsmetallverbindung und Verbindung der Formel (I) in entgastem Lösungsmittel gelöst. Man lässt ca. 5 min rühren und gibt anschließend das Substrat in entgastem Lösungsmittel zu. Nach dem Einstellen der jeweiligen Temperatur wird mit H_2 -Überdruck hydriert.

- 15 Als Lösungsmittel für die asymmetrische Katalyse eignen sich beispielsweise chlorierte Alkane wie Methylchlorid, kurzkettige C_1 - C_6 -Alkohole wie z.B. Methanol, iso-Propanol oder Ethanol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol oder Benzol, Ketone wie z.B. Aceton oder Carbonsäureester wie z.B. Ethylacetat.

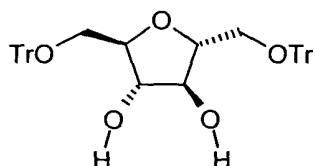
- 20 Die asymmetrische Katalyse wird vorteilhaft bei einer Temperatur von -20°C bis 200°C , bevorzugt 0 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 20° bis 70°C durchgeführt.

- 25 Der Wasserstoffdruck kann beispielsweise 0,1 bis 200 bar, bevorzugt 0,5 bis 100 und besonders bevorzugt 1 bis 70 bar betragen.

- 30 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von stereoisomerenangereicherten, bevorzugt enantiomerenangereicherten Wirkstoffen in Arzneimitteln und Agrochemikalien, oder Zwischenprodukten dieser beiden Klassen.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die Liganden in effizienter Weise hergestellt werden können und deren elektronische und sterische Eigenschaften ausgehend von einfach verfügbaren Edukten in weitem Masse variabel sind. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Liganden und deren Übergangsmetall-

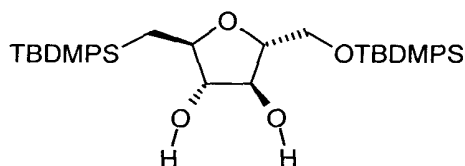
5 komplexe insbesondere in asymmetrischen Hydrogenierungen von C=C-Bindungen und Iminen Turnover-Frequencies (TOFs) von über 1000/h, was weit über vergleichbaren Systemen liegt.

Beispiele:**Beispiel 1:**

5

1,6-Di-*O*-(Triphenylmethyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B1): Eine Mischung von 2.35 g (14.33 mmol) 2,5-Anhydro-D-mannit und 8.79 g (31.53 mmol) Triphenylmethylchlorid in 38 ml Pyridin wurde bei 100°C 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlung wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit HCl aq. (0.78 mol/l) gewaschen, das organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Hexan / Essigester 2:1). Ausbeute: 5.57 g (60% d.Th.).

¹H NMR (400 MHz, CHCl₃) δ, 7.60-7.03 (m, 15H, Ph), 4.12 (m, 1H, H-2), 3.96 (m, 1H, H-3), 3.45 (dd, 1H, J_{6,2}= 3.9 Hz, J_{6,6'}=10.2 Hz, H-6), 3.39 (sa, 1H, OH), 3.22 (dd, 1H, J_{6',2}= 4.2 Hz, J_{6',6}=10.2 Hz, H-6'); ¹³C NMR (100.6 MHz) δ, 143.31.-127.02 (Ph), 87.31 (C(Ph)₃), 83.63 (C-2), 79.45 (C-3), 64.79 (C-6).

20 **Beispiel 2:**

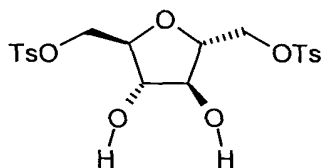
1,6-Di-*O*-(*tert*-Butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B2): 3 ml (11.66 mmol) *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (TBDMPSCI) wurde bei 0°C zu einer Lösung von 0.87 g (5.3 mmol) 2,5-Anhydro-D-Mannit und 1.5 g (22.28 mmol) Imidazol in

25

12 ml wasserfreiem DMF getropft. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 25 Stunden weiter gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Hexan / Essigester 4:1). Ausbeute 1.36 g (40% d.Th.).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, 7.81-7.30 (m, 10H, Ph); 4.25 (m, 1H, H-3); 4.17 (m, 1H, H-2); 4.04 (d, 1H, OH); 3.86 (dd, 1H, J_{6,2}= 3.7 Hz, J_{6,6'}=11.1 Hz, H-6); 3.75 (dd, 1H, J_{6',2}= 3.2 Hz, J_{6,6'}=11.1 Hz, H-6'); 1.07 (s, 9H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (100.6 MHz) δ, 136.10-126.99 (Ph), 87.09 (C-2), 79.71 (C-3), 65.52 (C-6), 26.73 (C(CH₃)₃), 19.02 (C(CH₃)₃).

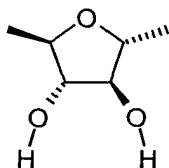
Beispiel 3:



1,6-Di-O-(*p*-Toluolsulfonyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B3): 5.33 g (27.945 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid wurden bei 0°C zu einer Lösung von 2.16 g (13.15 mmol) 2,5-Anhydro-D-mannit in 88 ml Pyridin gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden weiter gerührt. Die Reaktion wurde mit Eiswasser hydrolysiert, mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 3N HCl und NaCl gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Hexan / Essigester 1:2). Ausbeute: 3.00 g (48% d.Th.)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.82-7.31 (m, 4H, Ph); 4.2-3.9 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-6'); 2.44 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ , 145.05-126.86 (Ph), 80.42 (C-2), 77.32 (C-3), 68.84 (C-6), 21.81 (CH_3).

5 Beispiel 4:

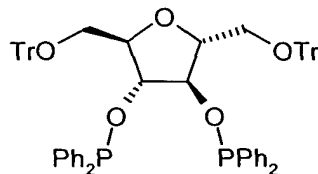


1,6-Dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit (B4): Zu einer Lösung von 3.60 g (7.63 mmol) **B3** in 20 ml wasserfreiem THF wurden 0.86 g (22.66 mmol) LiAlH_4 zugegeben und bei Rückfluss 2 Stunde gerührt. Nach Abkühlung wurde Arberlite® IR-120(plus) zugegeben und weiter gerührt bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Die Mischung wurde durch Celite® abfiltriert und das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (CH_2Cl_2 / MeOH = 12:1). Ausbeute: 0.84 g (84% d.Th.).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 3.84 (m, 1H, H-2), 3.64 (m, 1H, H-3), 1.27 (d, 1H, $J_{6,2}$ = 6 Hz, H-6); ^{13}C NMR (100.6 MHz; CDCl_3) δ , 84.18 (C-2), 79.29 (C-3), 19.61 (C-6).

20

Beispiel 5:

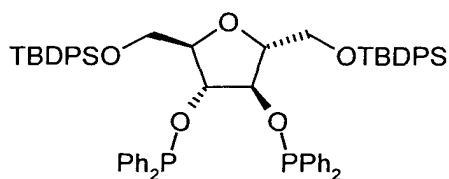


2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-D-

mannit (B5). Zu einer Lösung von 0.63 g (1.0 mmol) **B1** in 5 ml wasserfreiem, entgastem CH₂Cl₂ wurden 0.61 ml (4.4 mmol) wasserfreies Et₃N zugegeben. Bei -15°C wurde eine Lösung von 0.39 ml (2.2 mmol) Diphenylchlorophosphin im 3 ml CH₂Cl₂ langsam zugetropft. Nach 15 Minuten Rühren bei -15°C wurde Ethylether zugegeben, die Salze durch Celite® abfiltriert und das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie unter Argon gereinigt (Hexan / Ethylacetat 15:1). Ausbeute 0.51 g (51% d.Th.).

10 $[\alpha]_D = +0.4$ (*c* 1.04, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CHCl₃) δ , 7.60.-7.02 (m, 25H, Ph), 4.62 (m, 1H, H-3), 4.29 (m, 1H, H-2), 3.198 (d, 2H, *J*_{6,2} = 5.6 Hz, H-6, H-6'); ¹³C NMR (100.6 MHz) δ , 144.33-127.06 (Ph), 86.901 (C(Ph)₃), 86.14 (m, C-3), 83.51 (m, C-2), 64.25 (s, C-6); ³¹P NMR (161.974 MHz, CDCl₃) δ , 116.23 (s). Anal calcd for C₆₈H₅₈O₅P₂: C, 80.29; H, 5.74; found C, 79.99; H, 5.72.

15

Beispiel 6:

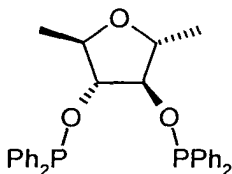
20 **2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B6):** Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 5 bei -25°C aus **B2** hergestellt. Ausbeute: 0.816 g (50%), weißes Öl.

25 $[\alpha]_D = +9.9$ (*c* 1.8, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ , 7.81-7.02 (m, 20H, Ph), 4.88 (m, 1H, H-3), 4.18 (m, 1H, H-2), 3.76 (dd, 1H, *J*_{H-6}), 3.63 (d, 1H, H-6'); 1.02 (s, 9H, C(CH₃)₃); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ , 144.02-126.10 (Ph), 86.14 (m, C-3), 83.51 (m, C-2), 64.25 (s, C-6), 26.79 (C(CH₃)₃), 19.26 (C(CH₃)₃); ³¹P NMR

(161.974 MHz, CDCl₃) δ , 116.23 (s). Anal calcd for C₆₂H₆₆O₅P₂Si₂: C, 73.78; H, 6.59; found C, 73.65; H, 6.57.

Beispiel 7:

5

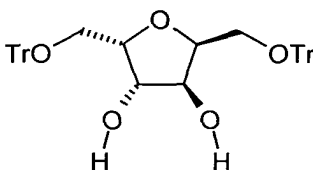


2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit (B7): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 5 aus **B4** hergestellt. Ausbeute: 58% d.Th.

10

$[\alpha]_D = -20.4$ (*c* 1.04, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ , 7.60-7.02 (m, 10H, Ph), 4.26 (m, 1H, H-3), 4.12 (m, 1H, H-2), 1.21 (d, 3H, *J*_{6,2}=6.4 Hz, H-6); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ , 142.12-127.08 (Ph), 90.74 (m, C-2), 78.35 (m, C-3), 19.15 (s, C-6); ³¹P NMR (161.974 MHz, CDCl₃) δ , 114.39 (s). Anal calcd for C₃₀H₃₀O₃P₂: C, 71.99; H, 6.04; found C, 72.22; H, 6.06.

15

Beispiel 8:

20

1,6-di-*O*-(Triphenylmethyl)-2,5-anhydro-L-itol (B8): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 1 ausgehend von 2,5-Anhydro-L-itol hergestellt.

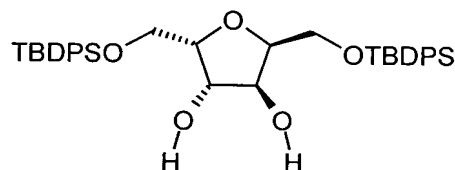
¹H NMR (400 MHz, CHCl₃) δ , 7.60-7.02 (m, 15H, Ph), 4.42 (m, 1H, H-2), 4.25 (m, 1H, H-3), 3.48 (dd, 1H, *J*_{6,2}= 5.4 Hz, *J*_{6,6'}= 9.6 Hz, H-6), 3.40 (dd, 1H, *J*_{6',2}= 3.8 Hz,

25

$J_{6,6'} = 9.8$ Hz, H-6'); 3.24 (sa, 1H, OH), ^{13}C NMR (100.6 MHz) δ , 143.20.-127.01 (Ph), 87.20 ($\underline{\text{C}}(\text{Ph})_3$), 78.78 (C-2), 78.65 (C-3), 62.78 (C-6).

Beispiel 9:

5

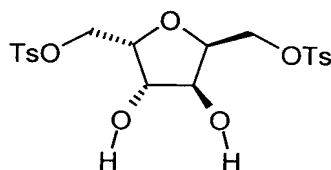


1,6-di-*O*-(*tert*-Butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-L-iditol (B9): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 2 ausgehend von 2,5-anhydro-L-iditol hergestellt.

10

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.81-7.32 (m, 10H, Ph); 4.26 (m, 1H, H-2); 4.38 (m, 1H, H-3); 4.07 (d, 1H, $J_{6,2} = 4.4$ Hz, $J_{6,6'} = 10.8$ Hz, H-6); 4.05 (d, 1H, $J_{6,2} = 3.2$ Hz, $J_{6,6'} = 10.8$ Hz, H-6'); 3.99 (d, 1H, OH); 1.06 (s, 9H, $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$); ^{13}C NMR (100.6 MHz) δ , 135.52-127.6 (Ph), 79.74 (C-2), 78.95 (C-3), 63.74 (C-6), 26.79 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 19.19 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$).

15

Beispiel 10:

20

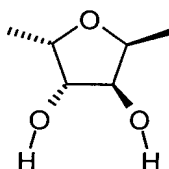
1,6-di-*O*-(*p*-Toluensulfonyl)-2,5-anhydro-L-iditol (B10):

Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 3 ausgehend von 2,5-anhydro-L-iditol hergestellt.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.83-7.21 (m, 4H, Ph); 4.42-3.91 (m, 5H, H-2, H-3, H-6, H-6', OH); 2.44 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ , 145.11-127.83 (Ph), 77.83 (C-2), 76.54 (C-3), 67.22 (C-6), 21.82 (CH_3).

5 **Beispiel 11:**

1,6-Dideoxy-2,5-anhydro-L-iditol (B11):



10

Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 4 ausgehend von **B10** hergestellt.

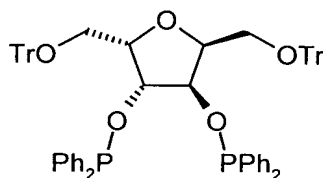
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 4.22 (m, 1H, H-2), 3.90 (m, 1H, H-3), 1.18 (d, 1H, $J_{6,2} = 6.6$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (100.6 MHz; CDCl_3) δ , 79.66 (C-2), 77.30 (C-3), 14.68 (C-6).

15

Beispiel 12:

2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-L-iditol (B12).

20

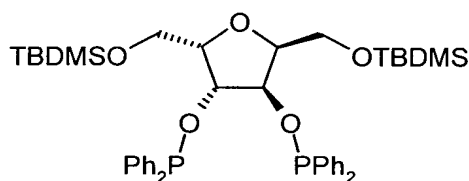


Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 5 ausgehend von **B8** hergestellt.

^1H NMR (400 MHz, CHCl_3) δ , 7.50-7.51 (m, 25H, Ph), 4.30 (m, 1H, H-2), 4.37 (m, 1H, H-3), 3.48 (dd, 1H, $J_{6,2} = 9.4$ Hz, $J_{6,6'} = 9.4$ Hz, H-6); 3.18 (dd, 1H, $J_{6',2} = 5.8$ Hz, $J_{6',6} = 9.4$ Hz, H-6') ^{13}C NMR (100.6 MHz) δ , 143.91-126.62 (Ph), 86.77 ($\text{C}(\text{Ph})_3$), 82.64 (m, C-3), 79.654 (d, C-2), 62.82 (s, C-6); ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 114.12 (s).

Beispiel 13:

2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-L-iditol (B13):

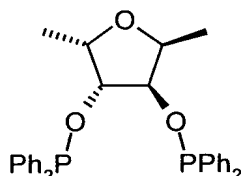


Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 5 ausgehend von **B9** hergestellt.

15

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.81-7.09 (m, 20H, Ph), 4.51 (m, 1H, H-3), 4.21 (m, 1H, H-2), 3.85 (dd, 1H, $J_{6,2} = 7.4$ Hz, $J_{6,6'} = 10.0$ Hz H-6), 3.72 (dd, 1H, $J_{6',2} = 5.8$ Hz, $J_{6',6} = 10.0$ Hz, H-6'), 0.94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ , 135.51-127.43 (Ph), 83.09 (m, C-3), 80.68 (d, C-2), 61.73 (s, C-6), 26.92 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.25 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 115.74 (s).

20

Beispiel 14:**2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-L-iditol (B14):**

5

Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 5 ausgehend von **B11** hergestellt.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.63-7.21 (m, 10H, Ph), 4.32 (m, 1H, H-2), 4.23 (m, 1H, H-3), 1.20 (d, 3H, $J_{6,2}=6.4$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ , 142.05-127.99 (Ph), 84.97 (m, C-3), 76.02 (m, C-2), 15.18 (s, C-6); ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 114.05 (s).

10

Beispiel 15:

15

[Rh(cod)(B5)]BF₄ (B15): 0.030 g (0.073 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung wurde einer Lösung 0.090 g (0.088 mmol) Verbindung **B5** in 3 ml CH_2Cl_2 zugegeben und die erhaltene Lösung 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohrprodukt mit wasserfreiem Hexan und mit Ethylether gewaschen. Ausbeute: 0.042 g (43% d.Th.).

20

$[\alpha]_D = +119.41$ (c 1.05, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.60-7.02 (m, 25H, Ph), 5.36 (m, 1H, H-3), 4.70 (m, 2H, CH(cod)); 4.47 (m, 1H, H-2), 3.58 (dd, 1H, $J_{6,2}=2.8$ Hz, $J_{6,6'}=10.8$ Hz, H-6), 3.18 (dd, 1H, $J_{6,2}=3.2$ Hz, $J_{6,6'}=10.8$ Hz, H-6'); 2.42-2.00 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{cod})$); ^{13}C NMR (100.6 MHz) δ , 144.10-126.05 (Ph, cod), 87.00 ($\text{C}(\text{Ph})_3$), 82.67 (s, C-3), 82.45 (m, C-2), 63.33 (s, C-6); ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 122.61 (d, $J_{\text{P,Rh}}=166.18$ Hz).

25

Beispiel 16:

[Rh(cod)(B6)]BF₄ (B16): Dieses Komplex wurde analog zu Beispiel 15 ausgehend von **B6** hergestellt. Ausbeute: 68% d.Th.

5

$[\alpha]_D = (c, \text{CHCl}_3)$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.82-7.21 (m, 20H, Ph), 5.24 (m, 1H, H-3), 4.77 (m, 1H, CH(cod)); 4.67 (m, 1H, CH(cod)); 4.19 (m, 1H, H-2), 3.85 (dd, 1H, $J_{6,2} = 2.4 \text{ Hz}$, $J_{6,6'} = 11.6 \text{ Hz}$, H-6), 3.69 (dd, 1H, $J_{6',2} = 3.2 \text{ Hz}$, $J_{6,6'} = 11.6 \text{ Hz}$, H-6'); 2.41-2.20 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{cod})$); 1.04 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ , 134.10-126.07 (Ph, cod), 82.53 (m, C-2), 81.23 (s, C-3), 63.13 (s, C-6), 26.95 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 19.44 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P NMR}$ (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 125.136 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 167.97 \text{ Hz}$).

10

Beispiel 17:

15

[Rh(cod)(B7)]BF₄ (B17): Dieses Komplex wurde analog zu Beispiel 15 ausgehend von **B7** hergestellt. Ausbeute: 55% d.Th..

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.81-7.42 (m, 10H, Ph), 4.73 (m, 1H, CH(cod)); 4.64 (m, 1H, CH(cod)); 4.39 (m, 1H, H-3), 3.91 (m, 1H, H-2),); 2.61-2.20 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{cod})$); 1.13 (d, 3H, $J_{6,2} = 6.0 \text{ Hz}$, H-6); $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ , 133.15-128.03 (Ph, cod), 85.76 (s, C-3), 75.68 (m, C-2), 18.64 (s, C-6); $^{31}\text{P NMR}$ (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 127.39 (d, $J_{\text{P,Rh}} = 169.42 \text{ Hz}$).

20

25

Beispiel 18:

[Ir(cod)(B6)]BF₄ (B18): Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung des 40 mg (0.08 mmol) $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ in 2 ml CH_2Cl_2 , wurde eine Lösung 102 mg (0.1 mmol) der Verbindung **B6** in 2 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Die erhaltene gelbe Lösung wurde auf 0°C erwärmt und 15 Minuten weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde teilweise im

30

Vakuum entfernt, 30 ml Ethylether wurden zugegeben und der Feststoff abfiltriert und gewaschen. Ausbeute: 98,6 mg, 86% d.Th.

5 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ , 7,44-7,24 (m, 50H, CH arom), 5,35 (m, 2H, CH), 5,17 (m, 1H, CH); 4,52 (m, 2H, CH); 4,41 (m, 4H, CH_2); 3,60 (dd, $J=2.6$ Hz, $J=10,4$ Hz, 2H, CH_2), 3,21 (dd, $J=2.6$ Hz, $J=10,4$ Hz, 2H, CH_2), 2,42 (m, 2H, cod), 2,21 (m, 2H), 2,06 (m, 2H), 1,67 (m, 2H). ^{13}C NMR (100.6 MHz) δ , 143.6 (C arom.), 132,4 (s, arom); 32,0 (s, arom); 131,7 (t, arom.), 131,2 (t, arom.), 129,1 (m, arom.), 128,7 (m, arom.), 128,68 (s, CH arom.), 128,1 (s, CH arom.), 127,4 (s, CH arom), 95,5 (s, CH), 83,3 (s, CH), 87,2 (s, C), 83,1 (s, CH), 82,4 (s, CH), 63.7 (CH_2), 31,3 (s, CH_2), 31,1 (s, CH_2). ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ , 104.6.

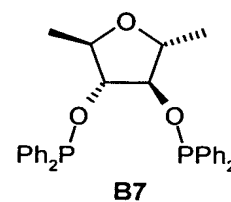
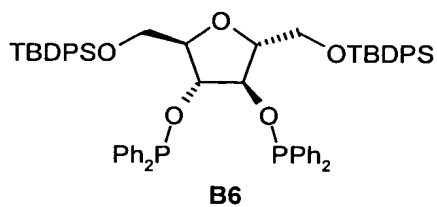
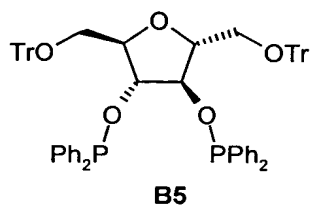
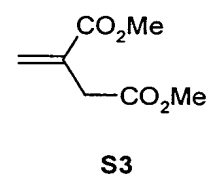
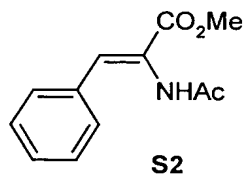
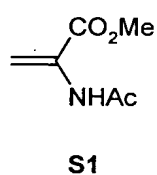
10

Beispiele 19-41:

15 **Rhodium-katalysierte Hydrogenierung von Enamiden und Itakonsäuremethylester**

In einem Glasautoklaven wurden 6.1 mg (0.015 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ in 15 ml entgastem CH_2Cl_2 gelöst, 0.016 mmol Ligand und 1 mmol Substrat unter Stickstoff zugegeben und bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoffdruck hydriert. Umsatz und ee wurden gaschromatographisch bestimmt.

20

Liganden:**Substrate:**

Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

5

Bei- spiele	Substrate	Ligand	Lsg. (ml)	t (min)	Subst/Rh (mol)	%Um- satz	%ee (R/S)
19	S1	B5	CH ₂ Cl ₂ 15	5	100	100	62(R)
20	S1	B5	CH ₂ Cl ₂ 15	35	500	93	67(R)
21	S1	B5	CH ₂ Cl ₂ 15	10	250	100	65(R)
22	S1	B5	MeOH 15	15	500	63	73(R)
23	S1	B5	Aceton 15	15	500	99	75(R)
24	S1	B5	THF 15	15	500	36	63(R)
25	S1	B5	Toluol/MeO H 15	15	500	59	65(R)
26	S1	B6	CH ₂ Cl ₂ 15	5	100	95	70(R)
27	S1	B6	CH ₂ Cl ₂ / Aceton 2:13	5	100	100	85(R)
28	S1	B6	CH ₂ Cl ₂ / Aceton 2:13	5	100	100	87(R)
29	S1	B6	CH ₂ Cl ₂ / Aceton 2:13	15	100	100	90(R)

Bei- spiele	Substrate	Ligand	Lsg. (ml)	t (min)	Subst/Rh (mol)	%Um- satz	%ee (R/S)
30	S1	B7	CH ₂ Cl ₂ 15	5	100	100	73(R)
31	S1	B7	CH ₂ Cl ₂ / Aceton 2:13	5	100	100	79(R)
32	S2	B5	CH ₂ Cl ₂ 15	10	100	91	59(R)
33	S2	B5	Aceton 15	10	100	91	73(R)
34	S2	B6	CH ₂ Cl ₂ 15	5	100	98	73(R)
35	S2	B6	CH ₂ Cl ₂ / Aceton 2:13	5	100	96	80(R)
36	S2	B7	CH ₂ Cl ₂ 15	5	100	100	72(R)
37	S2	B7	CH ₂ Cl ₂ / Aceton 2:13	5	100	100	75(R)
38	S3	B5	CH ₂ Cl ₂ 15	15	100	100	48(S)
39	S3	B5	Aceton 15	60	100	33	35(S)
40	S3	B6	CH ₂ Cl ₂ 15	15	100	96	48(S)
41	S3	B7	CH ₂ Cl ₂ 15	5	100	96	53(S)

Herstellung von Phosphinchloriden:

Beispiele 42-45:

5

10

Bis-(2,4-dimethylphenyl)chlorphosphin (B42): Eine Lösung von 2.92 ml (21.61 mmol) 4-Brom-1,3-dimethylbenzol in 3 ml Et₂O wurde bei 0°C zu einer Suspension von 0.5 g (20.56 mmol) Magnesium-Drehspänen in 7 ml THF und 7 ml Et₂O sowie einem Kristall Jod zugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht weiter gerührt und bei 0°C langsam zu einer Lösung von 1.5 ml (10.31 mmol) Et₂NPCl₂ in 8 ml THF zugetropft. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von 60 ml Hexan wurde die Mischung unter Argon durch Celite filtriert und eine Stunde lang mit Chlorwasserstoff versetzt. Nach Entgasung wurde der erhaltene Feststoff

unter Argon abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 1.4 g (58.3 % d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.40 (d, $J_{\text{meta}} = 4.5$ Hz, 2H, arom.), 7.2 (m, 4H, arom.), 2.5 (d, $J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, 6H, CH_3), 2.4 (s, 6H, CH_3). ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 75.6.

5 **Beispiel 43:**

Bis-(3,5-dimethylphenyl)chlorphosphin (B43): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 42 ausgehend von 5-Brom-1,3-dimethylbenzol hergestellt. Ausbeute. (47.2 % d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.2 (d, 4H, arom.), 7.01 (s, 2H, arom.), 2.37 (s, 12H, CH_3). ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 83.7.

Beispiel 44:

15 **Bis-(4-methoxyphenyl)chlorphosphin (B44):** Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 42 ausgehend von 1-Brom-4-methoxybenzol hergestellt. Ausbeute 45 % d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.48 (t, $J_{\text{orto}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 8.4$ Hz, 4H, arom.), 6.88 (d, $J_{\text{orto}} = 8.4$ Hz, 4H, arom.), 3.75 (s, 6H, CH_3O). ^{31}P NMR (161.974 MHz, CDCl_3) δ , 84.2.

20 **Beispiel 45:**

Bis-(4-Trifluoromethylphenyl)chlorphosphin (B45): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 42 ausgehend von 1-Brom-4-(trifluoromethyl)benzol hergestellt. Ausbeute (66% d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.33 (m, 8H, arom.). ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ , 76.3.

Herstellung von Aminophosphinen:

Beispiel 46:

(Diethylamino)-bis(2,4-dimethylphenyl)phosphin (B46): Eine Lösung von 2.92 ml (21.61 mmol) 4-Brom-1,3-dimethylbenzol in 3 ml Et₂O wurde bei 0°C zu einer Suspension von 0.5 g (20.56 mmol) Magnesium-Drehspänen in 7 ml THF und 7 ml Et₂O sowie einem Kristall Jod zugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht weiter gerührt und bei 0°C langsam zu einer Lösung von 1.5 ml (10.31 mmol) Et₂NPCl₂ in 8 ml THF zugetropft. Die Mischung wurde auf 5-10°C erwärmt, zwei Stunden weiter gerührt und das Lösungsmittelnachfolgend im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von 60 ml Hexan wurde die Mischung unter Argon durch Celite filtriert und das Lösungsmittel nachfolgend im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1.37 g (59 % d.Th.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, 6.9 (m, 6H), 3.03 (m, 4H, CH₂), 2.20 (s, 12H, CH₃), 0.81 (t, ³J=7.0 Hz, 6H, CH₃) ³¹P NMR (161.9 MHz, CDCl₃) δ, 47.8.

Beispiel 47:

(Diethylamino)-bis(3,5-dimethylphenyl)phosphin (B47): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 46 ausgehend von 5-Brom-1,3-dimethylbenzol hergestellt. Ausbeute 56.8% d.Th.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, 6.90 (d, 4H, arom.), 6.76 (s, 2H, arom.), 2.95 (m, 4H, CH₂), 2.11 (s, 12H, CH₃), 0.80 (t, ³J=7.0 Hz, 6H, CH₃). ³¹P NMR (161.9 MHz, CDCl₃) δ, 61.6.

Beispiel 48:

(Diethylamino)-bis(4-methoxyphenyl)phosphin (B48): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 46 ausgehend von 1-Brom-4-methoxybenzol hergestellt. Ausbeute: 57.2% d.Th.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, 7.48 (dd, *J*_{orto}= 8.8 Hz, *J*_{PH}= 6.4 Hz, 4H, arom.), 6.88 (m, 4H, arom.), 3.81 (s, 6H, CH₃O), 3.06 (q, ³J=7.2 Hz, 2H, CH₂), 0.96 (t, ³J=7.2 Hz, 3H, CH₃). ³¹P NMR (161.9 MHz, CDCl₃) δ, 59.5.

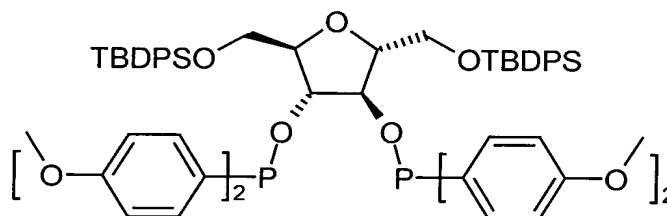
Beispiel 49:

(Diethylamino)-bis(4-trifluoromethylphenyl)phosphin (B49): Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 46 ausgehend von 1-Brom-4-(trifluoromethyl)benzol hergestellt. Ausbeute: (61.4 % d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.39 (m, 8H, arom.), 2.92 (m, 4H, CH_2), 0.82 (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, CH_3). ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ , 61.5.

Herstellung von Biphosphorverbindungen:

Beispiel 50:

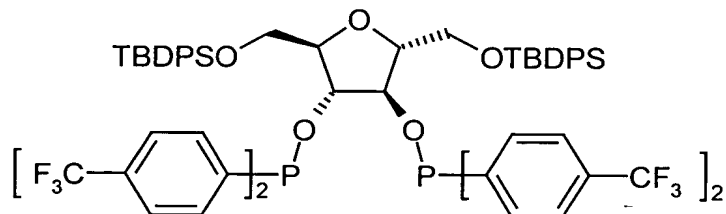
2,3-bis-*O*-(Di(4-methoxyphenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B50):



Eine Mischung von 100 mg (0.156 mmols) 1,6-Di-*O*-(*tert*-Butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (**B2**) und 109 mg (0.343 mmols) Diethylamino-bis(*p*-methoxybenzol)phosphin (**B48**) in 2.2 ml wasserfreiem Toluol wurde bei 112°C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Ausbeute: 40 mg (22.7% d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ , 7.93 (m, 8H, arom.), 7.67 (m, 8H, arom.), 7.26 (m, 12H, arom.), 6.84 (m, 8H, arom.), 5.38 (dd, $J=7.9$ Hz, $J=4$ Hz, 2H, CH), 4.59 (m, 2H, CH), 4.09 (dd, $J=10.9$ Hz, $J=4.2$ Hz, 2H, CH_2), 3.99 (dd, $J=10.9$ Hz, $J=4.2$ Hz, 2H, CH_2), 3.37 (s, 6H, CH_3O), 3.35 (s, 6H, CH_3O), 1.32 (s, 9H, CH_3), 1.27 (s, 9H, CH_3). ^{31}P NMR (161.9 MHz, C_6D_6) δ , 116.3.

Beispiel 51:

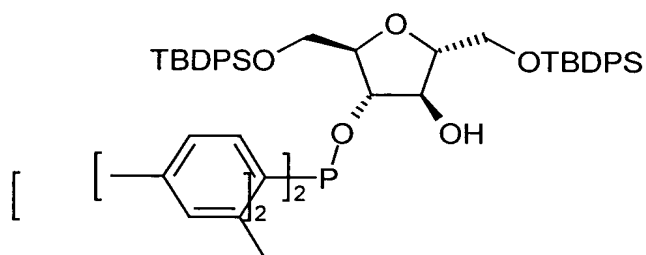
2,3-bis-*O*-(Di((4-Trifluoromethyl)phenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B51):



Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 50 ausgehend von 1,6-Di-*O*-(*tert*-Butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (**B2**) und (Diethylamino)-bis(4-trifluoromethylphenyl)phosphin (**B49**) hergestellt. Ausbeute: 40 mg (28% d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ , 7.9 (m, 2H, arom.), 7.85 (m, 4H, arom.), 7.74 (m, 2H, arom.), 7.40-7.29 (m, 26H, arom.), 7.0 (m, 2H, arom), 5.36 (m, 2H, CH), 4.41 (m, 2H, CH), 4.02 (dd, $J=11.4$ Hz, $J=3.5$ Hz, 2H, CH_2), 3.79 (dd, $J=11.4$ Hz, $J=3.5$ Hz, 2H, CH_2), 1.28 (s, 9H, CH_3). ^{31}P NMR δ , (161.9 MHz, C_6D_6) 111.5.

Beispiel 52:

2-*O*-(Di(2,4-dimethylphenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B52):

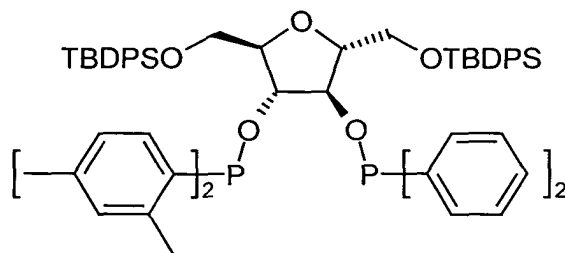


Zu einer Lösung von 300 mg (0.468 mmol) 1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (**B2**) und 0.26 ml wasserfreiem Et₃N (1.86 mmol) wurde eine Lösung von 337 mg (1.219 mmols) bis-(2,4-dimethylphenyl)-chlorphosphin (**B46**) in 2 ml wasserfreiem THF zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

5 Nach Zugabe von Ethylether wurde die Mischung durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt. Ausbeute 180 mg (45% d.Th.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ, 7.59-6.87 (m, 26H, arom.), 4.47 (m, 1H, CH), 4.31 (m, 1H, CH), 3.99 (m, 2H, CH), 3.69 (m, 3H, CH₂), 3.54 (dd, 1H, CH₂), 2.79 (s, OH), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 0.96 (s, 9H, CH₃), 0.94 (s, 9H, CH₃). ¹³C NMR (75.4 MHz, CDCl₃) δ, 138.1-127.6 (CH, C, arom.), 86.0 (²J_{C-P}=18 Hz, CH), 84.9 (CH), 83.9 (³J_{C-P}=6.13 Hz, CH), 78.0 (²J_{C-P}=4.5 Hz, CH CH), 64.7 (CH₂), 64.1 (CH₂), 27.1 (CH₃), 27.0 (CH₃), 21.4 (C), 20.5 (d, ³J=48.4 Hz, CH₃), 20.3 (d, ³J=48.4 Hz, CH₃), 19.6 (s, CH₃), 19.5 (s, CH₃). ³¹P NMR (161.9 MHz, CDCl₃) δ, 102.9.

Beispiel 53:

2-*O*-(2,4-dimethylphenylphosphino)-3-*O*-(diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (**B53**):

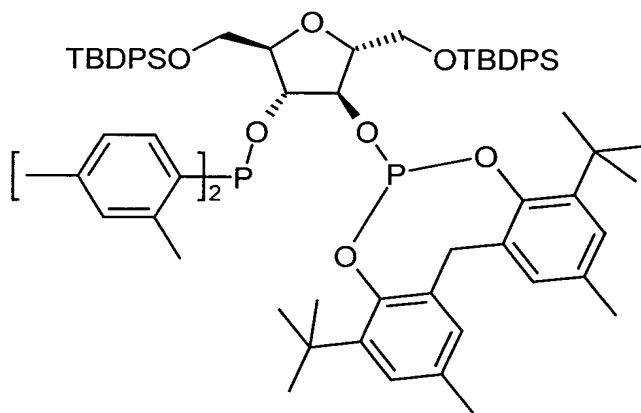


Zu einer Lösung von 58 mg (0,06 mmol) 2-*O*-(2,4-dimethylphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit (**B52**) und 0.032 ml (0.23 mmol) wasserfreiem Et₃N in 0.5 ml wasserfrei THF wurde eine Lösung von 0.0125 ml (0.066 mmol) Chlor-diphenylphosphin zugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt

und über Nacht weiter gerührt. Nach Zugabe von entgastem, wasserfreiem Hexan wurde die Mischung durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Ausbeute 29.4 mg (45.9% d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ , 7.67-6.91 (m, 36H, arom.), 4.8 (m, 2H, CH_2), 4.15 (m, 2H, CH_2), 3.73 (m, 2H, CH_2), 3.59 (m, 2H, CH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.23 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 3H, CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 1.1 (s, 9H, CH_3), 1 (d, 9H, CH_3). ^{31}P NMR (161.9 MHz, C_6D_6) δ , 114.1, 102.7.

Beispiel 54:

2-*O*-(2,4-Dimethylphenylphosphino)-3-*O*-(4,8-di-*tert*.-butyl-2,10-dimethyl-12H-dibenzo[δ,γ][1,3,2]dioxaphosphocino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B54):

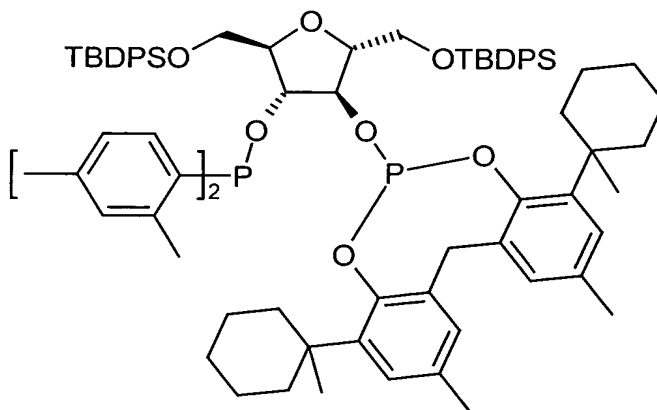


Zu einer Lösung von 178 mg (0.202 mmol) 2-*O*-(2,4-dimethylphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (**B52**) und 0.100 ml (1.23 mmol) wasserfreiem Pyridin in 1 ml wasserfreiem Toluol wurde bei 0°C eine Lösung von 100 mg (0.52 mmol) 4,8-Di-*tert*.-butyl-6-chlor-2,10-dimethyl-12h-dibenzo[δ,γ]-[1,3,2]dioxaphosphocin und 0.100 ml (1.23 mmol) wasserfreies Pyridin in 1 ml wasserfreiem Toluol getropft. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Nach Zugabe von entgastem, wasserfreiem Hexan

wurde die Mischung durch Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Ausbeute 100 mg (39.6% d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ , 7.97-6.38 (m, 30H, arom.), 5.50 (m, 1H, CH), 5.21 (m, 1H, CH), 4.83 (m, 1H, CH), 4.53 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, CH_2), 4.50 (m, 3H, CH, CH_2), 4.39 (dd, 1H, $J=10.8$ Hz, $J=5.59$ Hz, CH_2), 4.15 (dd, 1H, $J=10.8$ Hz, $J=5.59$ Hz, CH_2), 3.3 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, CH_2), 2.59 (s, 3H, CH_3), 2.51 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.12 (s, 6H, CH_3), 2.1 (s, 3H, CH_3), 1.54 (s, 9H, CH_3), 1.53 (s, 9H, CH_3), 1.36 (s, 9H, CH_3), 1.32 (s, 9H, CH_3). ^{31}P NMR (161.9 MHz, C_6D_6) δ , 128.8, 103.6.

Beispiel 55:

2-*O*-(2,4-Dimethylphenylphosphino)-3-*O*-(2,10-dimethyl-4,8-bis(1-methylcyclohexyl)-12H-dibenzo[δ,γ][1,3,2]dioxaphosphocino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (B55):



Dieses Produkt wurde analog zu Beispiel 54 ausgehend von 2-*O*-(2,4-dimethylphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit (**B52**) und 6-Chlor-2,10-dimethyl-4,8-bis(1-methylcyclohexyl)-12H-dibenzo[δ,γ][1,3,2]-dioxaphosphocin hergestellt. Ausbeute 71 mg (32.4% d.Th.). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ , 7.99-6.3 (m, 30H, arom.), 5.44 (m, 1H, CH), 5.14 (m, 1H, CH), 4.81 (m,

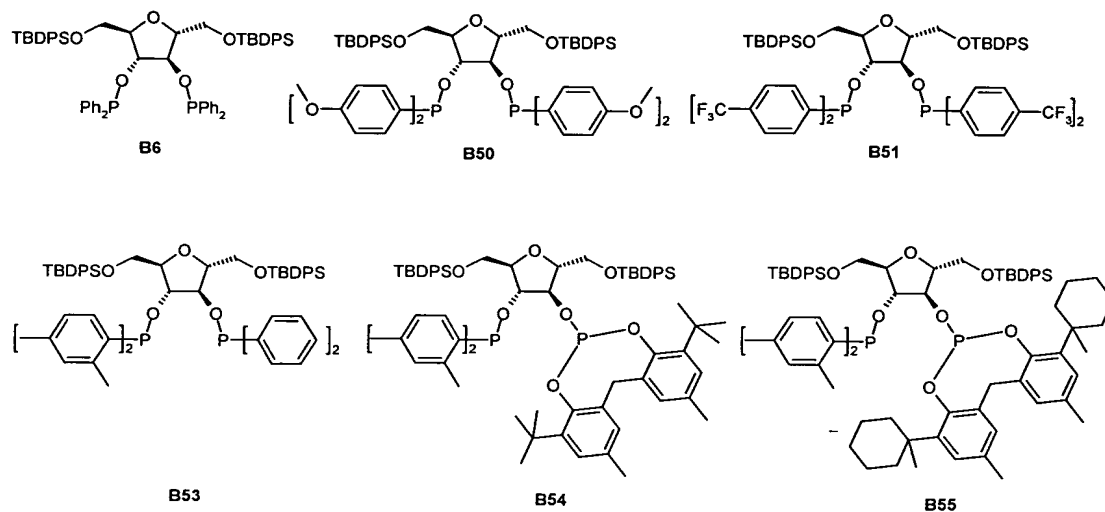
1H, CH), 4.57 (dd, $J=10.7$ Hz, $J=4.5$ Hz, 1H, CH₂), 4.53 (m, 1H, CH, CH₂), 4.41 (dd, 1H, $J=10.7$ Hz, $J=4.5$ Hz, CH₂), 4.29 (dd, 1H, $J=10.8$ Hz, $J=5.0$ Hz, CH₂), 4.18 (dd, 1H, $J=10.8$ Hz, $J=5.0$ Hz, CH₂), 3.3 (d, $J=12.7$ Hz, 1H, CH₂), 2.59 (s, 3H, CH₃), 2.52 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.17 (s, 3H, CH₃), 1.68-1.57 (m, CH₂), 1.48 (s, 3H, CH₃), 1.47 (s, 3H, CH₃), 1.36 (s, 9H, CH₃), 1.33 (s, 9H, CH₃). ³¹P NMR (161.9 MHz, CDCl₃) δ , 128.7, 105.3.

Iridium-katalysierte Hydrogenierung von Iminen und Enamiden

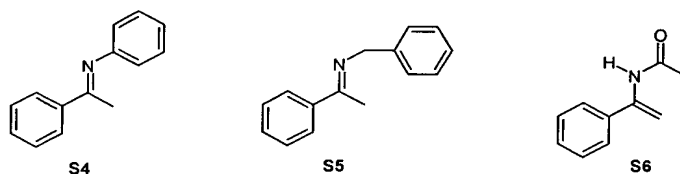
Beispiele 56-78:

0.01 Moläquivalente Übergangsmetallverbindung und 0.012 Moläquivalente Ligand wurden unter Argon in entgastem CH₂Cl₂ gelöst (0.015 M) und bei Raumtemperatur 1/2 Stunde gerührt. Nach Zugabe von einem Moläquivalent Substrat in entgastem CH₂Cl₂ (0.15 M) unter Argon wurde die erhaltene Mischung in einem Autoklaven bei entsprechender Temperatur unter Wasserstoffdruck hydriert. Umsatz und ee wurden chromatographisch bestimmt.

Liganden:



Substrate:



Die Ergebnisse der Hydrierungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5

Tabelle 2

Bei- spiele	Sub- strate	Ligand	Metallprecursor	Additiv	T (°C)	P (bar)	Zeit (h)	Substrat/ Metall (mol)	Um- satz (%)	ee (%)
56	S4	B6	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	25	70	16	100	100	65
57	S4	B51	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	25	70	16	100	100	31
58	S4	B50	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	25	70	16	100	97	71
59	S4	B50	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	4% Phthal- imid	25	70	16	100	99	70
60	S4	B50	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	4% BzNH_2	25	70	16	100	41	52
61	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	25	70	16	100	86	73

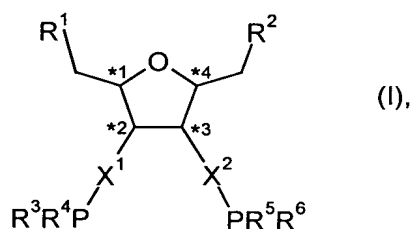
Bei- spiele	Sub- strate	Ligand	Metallprecursor	Additiv	T (°C)	P (bar)	Zeit (h)	Substrat/ Metall (mol)	Um- satz (%)	ee (%)
62	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	25	70	0.5	100	24	68
63	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	0	70	2	100	4	40
64	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	10% I_2	0	70	2	100	1	76
65	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	50	70	0.5	100	80	61
66	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	10% Phthal- imid	25	70	16	100	89	75
67	S5	B54	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	10% BzNH_2	25	70	16	100	91	75
68	S5	B55	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	10% Phthal- imid	25	70	16	100	63	54
69	S5	B55	$[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	10% BzNH_2	25	70	16	100	81	58
70	S6	B6	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	100	48
71	S6	B51	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	99	6
72	S6	B50	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	100	33
73	S6	B53	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	98	20
74	S6	B54	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	97	22
75	S6	B6	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	56	40
76	S6	B51	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	89	50
77	S6	B50	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$	-	25	3.5	24	100	89	28
78	S6	B54	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	-	25	3.5	24	100	98	27

Beispiel 79

5 In einem Autoklaven wurden 28.1 mg (0.022 mmol) $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{B6})]\text{BF}_4$ (**B18**) und 0.39 g (2 mmol) *N*-(Phenylethylidene)anilin (**S4**) im 10 ml entgastem CH_2Cl_2 gelöst. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur und 50 bar Wassestoffdruck hydriert. Umsatz und ee wurden gaschromatographisch bestimmt. 99% Umsatz, 67% ee.

Patentansprüche:

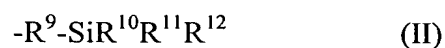
1. Verbindungen der Formel (I),



in der

- *1, *2, *3 und *4 jeweils unabhängig voneinander ein stereogenes Kohlenstoffatom markieren, das in R- oder S- Konfiguration vorliegt,
- X¹ und X² jeweils unabhängig voneinander fehlen oder für Sauerstoff stehen und
- R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander stehen können für: Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Fluoralkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₄-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₅-Arylalkyl, C₆-C₂₆-Arylalkenyl oder NR⁷R⁸, OR⁸, -(C₁-C₈-Alkyl)-OR⁸, -(C₁-C₈-Alkyl)-NR⁷R⁸ oder -O₂CR⁸, wobei R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₄-Arylalkyl oder C₄-C₁₅-Aryl stehen oder R⁷ und R⁸ zusammen für einen cyclischen Aminorest mit insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

oder R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander für Reste der Formel (II) stehen



in der

R^9 fehlt, für Sauerstoff oder Methylen steht und

5

R^{10} , R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig voneinander für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{15} -Arylalkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen und

10

- R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander für R^{13} , OR^{14} oder $NR^{15}R^{16}$ stehen können, wobei R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{15} -Arylalkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen oder $NR^{15}R^{16}$ zusammen für einen cyclischen Aminorest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht oder R^3 und R^4 bzw. R^5 und R^6 jeweils zusammen für $-O-R^{17}-O-$ stehen, wobei R^{17} für Reste steht, die ausgewählt sind aus der Gruppe C_2 - C_4 -Alkylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,1'-Ferrocenylen, 1,2-Ferrocenylen, 2,2'-(1,1'-Binaphtylen), 2,2'-(1,1')-Biphenylen und 1,1'-(Diphenyl-2,2'-methylen)-diyl, wobei die genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Reste substituiert sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Chlor, C_1 - C_8 -Alkoxy und C_1 - C_8 -Alkyl.

15

20

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, wobei in Formel (I) $*^1, *^2, *^3, *^4$ zusammen folgende Stereoisomere des zentralen substituierten Furanringes definieren:

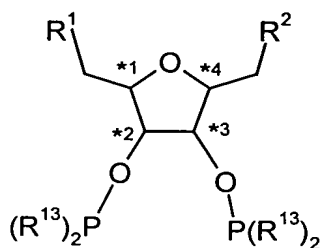
25

(1R,2R,3R,4R), (1R,2R,3R,4S), (1R,2R,3S,4S), (1R,2S,3S,4S),
 (1R,2S,3R,4S), (1R,2S,3S,4R), (1R,2R,3S,4R), (1S,2S,3R,4S),
 (1S,2S,3S,4S), (1S,2S,3S,4R), (1S,2S,3R,4R), (1S,2R,3R,4R),
 (1S,2R,3S,4R), (1S,2R,3R,4S), (1S,2S,3R,4S), (1R,2R,3S,4R).

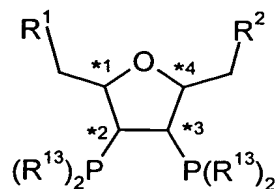
30

3. Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_4 - C_{14} -Aryl, $O-R^8$, O_2C-R^8 , wobei R^8 vorzugsweise für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{25} -Arylalkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl steht, oder $OSiR^{10}R^{11}R^{12}$, wobei R^{10} , R^{11} , und R^{12} vorzugsweise jeweils unabhängig für C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen.
4. Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, tert.-Butoxy, Trityloxy, tert-Butyldimethylsilyloxy, tert-Butyldiphenylsilyloxy, Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Triisopropylsilyloxy, neo-Pentoxy oder 1-Adamantoxy stehen.
5. Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander für R^{13} , OR^{14} oder $NR^{15}R^{16}$ stehen, wobei R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig für C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_4 - C_{14} -Aryl stehen oder $NR^{15}R^{16}$ zusammen für einen cyclischen Aminorest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder R^3 und R^4 bzw. R^5 und R^6 jeweils zusammen für $-O-R^{17}-O-$ stehen, wobei R^{17} für Ethylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,1'-Ferrocenylen, 1,2-Ferrocenylen, zwei oder vierfach durch C_1 - C_8 -Alkyl substituiertes 1,1'-(Diphenyl-2,2'-methylen)-diyl, 2,2'-(1,1'-Binaphtylen) oder 2,2'-(1,1')-Biphenylen steht, wobei 2,2'-(1,1'-Binaphtylen) oder 2,2'-(1,1')-Biphenylen zumindest in 6,6'-Position durch Reste substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe C_1 - C_8 -Alkoxy und C_1 - C_8 -Alkyl und weiterhin in 5,5'-, 4,4'-, 3,3'- oder 2,2'-Position durch Reste substituiert sein kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Chlor, C_1 - C_8 -Alkoxy und C_1 - C_8 -Alkyl.
6. Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^3 , R^4 , R^5 und R^6 jeweils unabhängig

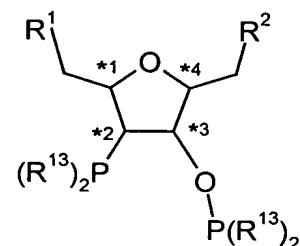
- 5 voneinander für R^{13} , OR^{14} oder $NR^{15}R^{16}$, wobei R^{13} und R^{14} jeweils unabhängig steht für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Phenyl, 2-(C₁-C₈)-Alkylphenyl, 3-(C₁-C₈)-Alkylphenyl, 4-(C₁-C₈)-Alkylphenyl, 2,6-Di-(C₁-C₈)-alkylphenyl, 3,5-Di-(C₁-C₈)-alkylphenyl, 2,4-Di-(C₁-C₈)-alkylphenyl, 3,4,5-Tri-(C₁-C₈)-alkylphenyl, 2-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl, 3-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl, 4-(C₁-C₈)-Alkoxyphenyl, 2,4-Di-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl, 2,6-Di-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl, 3,5-Di-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl, 3,4,5-Tri-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl, 3,5-Dialkyl-4-(C₁-C₈)-alkoxyphenyl, 3,5-(C₁-C₈)-Dialkyl-4-di-(C₁-C₈)-alkylaminophenyl, 4-Di-(C₁-C₈)-alkylaminophenyl, 3,5-Bis-((C₁-C₄)-fluoralkyl), 2,4-Bis-((C₁-C₄)-fluoralkyl)phenyl, 4-((C₁-C₄)-Fluoralkyl)phenyl und ein-, zwei- drei- oder vierfach durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Phenyl, Fluorenyl oder Naphthyl oder $NR^{15}R^{16}$ als Ganzes für Dimethylamino, Diethylamino, Pyrrolidino oder Diisopropylamino steht R^3 und R^4 beziehungsweise R^5 und R^6 jeweils paarweise für O- R^{17} -O stehen, wobei R^{17} für 1,1'-Bis-(4,6-di-(C₁-C₈-Alkyl)-phenyl)-2,2'-methylen)-diyl steht oder wobei R^{17} für (R)-1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl, (S)-1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl, (R)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl, (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl, 1,1'-[Bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenyl)-2,2'-methylen)]-diyl oder 1,1'-[Bis-(4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-2,2'-methylen)]-diyl steht.
- 10
- 15
- 20
- 25
7. Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^3 und R^4 bzw. R^5 und R^6 paarweise identisch sind.
 8. Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Formel (Ia) bis (Ii) gehorchen



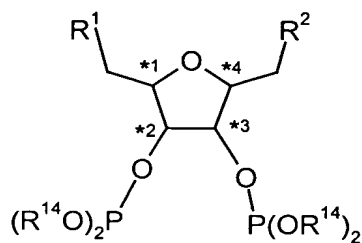
(Ia)



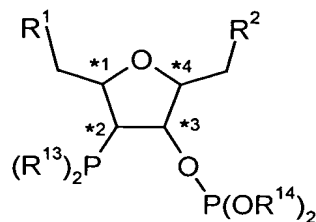
(Ib)



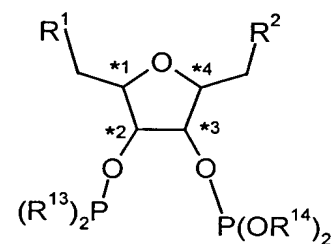
(Ic)



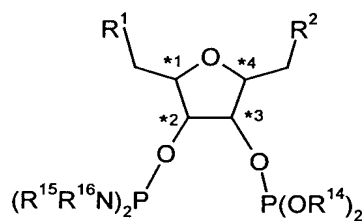
(Id)



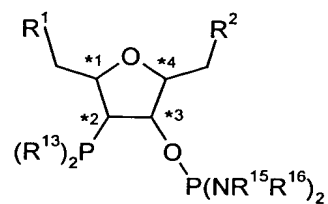
(Ie)



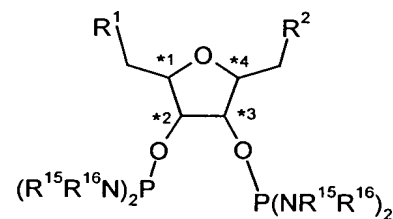
(If)



(Ig)



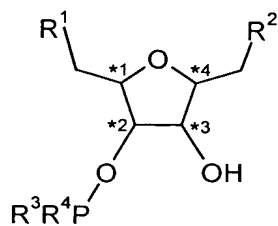
(Ih)



(Ii)

in denen *¹, *², *³, *⁴, R¹, R², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ jeweils die unter der Formel (I) in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

9. Verbindungen der Formel (XIII),

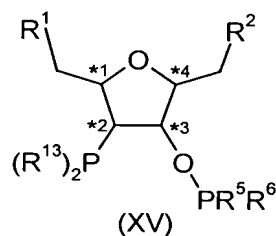


(XIII)

in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die gleiche Bedeutung besitzen, die unter der Formel (I) in Anspruch 1 angegeben ist.

- 5 10. 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit, 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-L-iditol, 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-L-iditol, 2,3-bis-*O*-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-L-iditol, 2,3-bis-*O*-(Di(4-Methoxyphenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2,3-bis-*O*-(Di((4-Trifluoromethyl)phenyl)phosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2-*O*-(Di(2,4-Dimethylphenyl)phosphino)-3-*O*-(diphenylphosphino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit, 2-*O*-(Di(2,4-Dimethylphenyl)phosphino)-3-*O*-(4,8-ditert-butyl-2,10-dimethyl-12H-dibenzo[δ,γ][1,3,2]dioxaphosphocino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit und 2-*O*-(Di(2,4-Dimethylphenyl)phosphino)-3-*O*-(2,10-dimethyl-4,8-bis(1-methylcyclohexyl)-12H-dibenzo[δ,γ][1,3,2]dioxaphosphocino)-1,6-di-*O*-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit.
- 15
- 20

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XV)

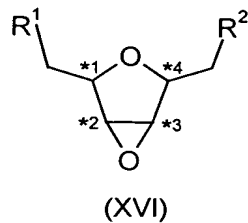


in der R^1 , R^2 , R^5 , R^6 und R^{13} die unter der Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass

im Schritt a)

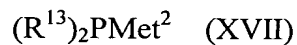
5

Verbindungen der Formel (XVI)



10

in der R^1 und R^2 die unter der Formel (I) in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen in Gegenwart von Verbindungen der Formel (XVII)



15

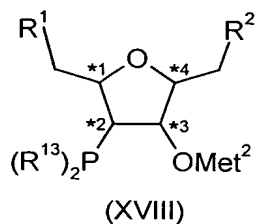
in der

Met^2 für Lithium, Natrium oder Kalium steht und

R^{13} die unter der Formel (I) in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt

20

zu Verbindungen der Formel (XVIII) umgesetzt werden



in der R^1 , R^2 , Met^2 und R^{13} die vorstehend genannte Bedeutung besitzen

und im Schritt b)

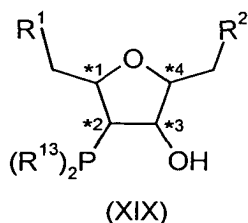
5 die Verbindungen der Formel (XVIII) mit Verbindungen der Formel (XIIb)



10 in der R^5 und R^6 die gleiche Bedeutung besitzen die unter der Formel (I) in Anspruch 1 angegeben sind und

Y für Chlor, Brom, Iod, Dimethylamino oder Diethylamino zu Verbindungen der Formel (XV) umsetzt.

15 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (XVII) durch Ansäuern in Verbindungen der Formel (XIX) überführt werden

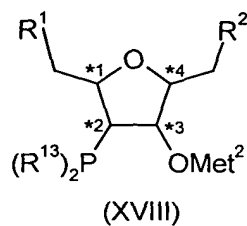


20

und im Schritt b) durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (XIIb) in Verbindungen der Formel (XV) überführt werden.

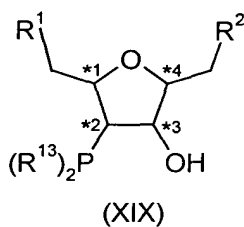
25 13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.

14. Verbindungen der Formel (XVIII)



5 in der R¹, R² und R¹³ die unter der Formel (I) im Anspruch (I) und Met² die unter der Formel (XVII) im Anspruch 10 genannte Bedeutung besitzen.

15. Verbindungen der Formel (XIX)

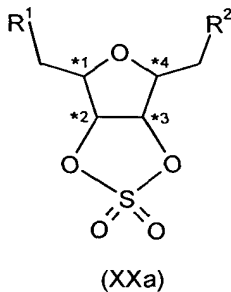


10

in der R¹, R² und R¹³ die unter der Formel (I) im Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

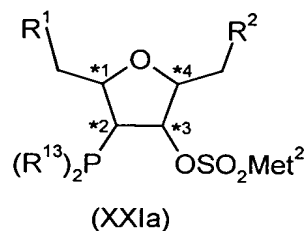
16. Verbindungen der Formel (XXa)

15



in denen R¹ und R² die unter der Formel (I) in Anspruch genannte Bedeutung besitzen.

17. Verbindungen der Formel (XXIa),

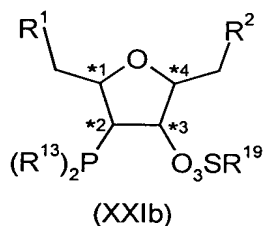


5

in der R^1 , R^2 und R^{13} die unter der Formel (I) im Anspruch 1 und Met^2 die unter der Formel (XVII) im Anspruch 10 genannte Bedeutung besitzen.

18. Verbindungen der Formel (XXIb),

10



in der R^1 , R^2 und R^{13} die unter der Formel (I) im Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen und R^{19} für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Fluoralkyl, C_5 - C_{25} -Arylalkyl oder C_4 - C_{24} -Aryl steht.

15

19. Übergangsmetallkomplexe enthaltend Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10.

20

20. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin und Kupfer.

21. Übergangsmetallkomplexe gemäß mindestens einem der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Übergangsmetall zu Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 1:1 beträgt.

5

22. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet dass sie der der Formel (XXIII) gehorchen,



10

in der (I) für Verbindungen der Formel (I) mit der in Anspruch 1 genannten Bedeutung steht und

M für Rhodium oder Iridium und

15

L^1 jeweils für ein C_2 - C_{12} -oder ein Nitril oder

L^1_2 zusammen für ein $(C_4$ - $C_{12})$ -Dien steht.

20

23. $[Rh(cod)(2,3\text{-bis-}O\text{-(Diphenylphosphino)-1,6-di-}O\text{-(triphenylmethyl)-2,5-anhydro-D-mannit})]BF_4$, $[Rh(cod)(2,3\text{-bis-}O\text{-(Diphenylphosphino)-1,6-di-}O\text{-(tert-butyl)diphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit})]BF_4$, $[Rh(cod)(2,3\text{-bis-}O\text{-(Diphenylphosphino)-1,6-dideoxy-2,5-anhydro-D-mannit})]BF_4$ und $[Ir(cod)\text{-(2,3-bis-}O\text{-(Diphenylphosphino)-1,6-di-}O\text{-(tert-butyl)diphenylsilyl)-2,5-anhydro-D-mannit})]BF_4$.

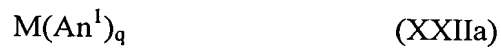
25

24. Übergangsmetallkomplexe gemäß mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung von Übergangsmetallverbindungen und Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 gewonnen werden.

30

25. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass als Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden:

5 Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIa)



in der

10

M für Rhodium, Iridium, Ruthenium, Nickel, Paladium, Platin oder Kupfer und

15

An^1 für Chlorid, Bromid, Acetat, Nitrat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat oder Acetylacetonat und

q für Rhodium, Iridium und Ruthenium für 3, für Nickel, Palladium und Platin für 2 und für Kupfer für 1 steht,

20

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIb),



in der

25

M für Ruthenium, Iridium, Ruthenium, Nickel, Paladium, Platin oder Kupfer und

30

An^2 für Chlorid, Bromid, Acetat, Methansulfonat oder Trifluormethansulfonat, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat,

Perchlorat, Hexafluoroantimonat, Tetra(bis-3,5-trifluoromethylphenyl)-borat oder Tetraphenylborat steht und

q für Rhodium und Iridium für 1, für Ruthenium, Nickel, Palladium und Platin für 2 und für Kupfer für 1 steht,

L^1 jeweils für ein C_2 - C_{12} -Alken steht oder

L^1_2 zusammen für ein $(C_4$ - $C_{12})$ -Dien steht

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIc)



in der

M für Ruthenium und

L^2 für Arylreste oder Cyclooctadien, Norbornadien oder Methylallyl steht

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIId),



in der

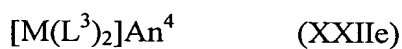
M für Palladium, Nickel, Iridium oder Rhodium und

An^3 für Chlorid oder Bromid steht und

Me für Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium oder organisches Ammonium steht und

q für Rhodium und Iridium für 3, für Nickel, Palladium und Platin für 2 steht,

oder Übergangsmetallverbindungen der Formel (XXIIe),



in der

M für Iridium oder Rhodium und

L^3 für (C₄-C₁₂)-Dien steht und

An^4 für ein nicht oder schwach koordinierendes Anion steht

oder

Ni(1,5-Cyclooctadien)₂, Pd₂(dibenzylidenaceton)₃, Pd[PPh₃]₄, Cyclopentadienyl₂Ru, Rh(acac)(CO)₂, Ir(pyridin)2(1,5-Cyclooctadien), Cu(Phenyl)Br, Cu(Phenyl)Cl, Cu(Phenyl)I, Cu(PPh₃)₂Br, [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ und [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ oder mehrkernige verbrückte Komplexe wie beispielsweise [Rh(1,5-cyclooctadien)Cl]₂, [Rh(1,5-cyclooctadien)Br]₂, [Rh(Ethen)₂Cl]₂ oder [Rh(Cycloocten)₂Cl]₂.

26. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass als Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden: [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)Br]₂, [Rh(cod)₂]ClO₄, [Rh(cod)₂]BF₄, [Rh(cod)₂]PF₄,

- 5 [Rh(cod)₂]ClO₆, [Rh(cod)₂]OTf, [Rh(cod)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [Rh(cod)₂]SbF₆, RuCl₂(cod), [(Cymol)RuCl₂]₂, [(Benzol)RuCl₂]₂, [(Mesityl)RuCl₂]₂, [(Cymol)RuBr₂]₂, [(Cymol)RuI₂]₂, [(Cymol)Ru(BF₄)₂]₂, [(Cymol)Ru(PF₆)₂]₂, [(Cymol)Ru(BAr₄)₂]₂ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [(Cymol)Ru(SbF₆)₂]₂, [Ir(cod)Cl]₂, [Ir(cod)₂]PF₆, [Ir(cod)₂]ClO₄, [Ir(cod)₂]SbF₆, [Ir(cod)₂]BF₄, [Ir(cod)₂]OTf, [Ir(cod)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), RuCl₃, NiCl₃, RhCl₃, PdCl₂, PdBr₂, Pd(OAc)₂, Pd₂(dibenzylidenacetone)₃, Pd(acetylacetonat)₂, CuOTf, CuI, CuCl, Cu(OTf)₂, CuBr, CuI, CuBr₂, CuCl₂, CuI₂, [Rh(nbd)Cl]₂, [Rh(nbd)Br]₂, [Rh(nbd)₂]ClO₄, [Rh(nbd)₂]BF₄, [Rh(nbd)₂]PF₆, [Rh(nbd)₂]OTf, [Rh(nbd)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [Rh(nbd)₂]SbF₆, RuCl₂(nbd), [Ir(nbd)₂]PF₆, [Ir(nbd)₂]ClO₄, [Ir(nbd)₂]SbF₆, [Ir(nbd)₂]BF₄, [Ir(nbd)₂]OTf, [Ir(nbd)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), Ir(pyridin)₂(nbd), [Ru(DMSO)₄Cl₂], [Ru(CH₃CN)₄Cl₂], [Ru(PhCN)₄Cl₂], [Ru(cod)Cl]_n, [Ru(cod)₄(Methallyl)₂], [Ru(acetylacetonat)₃].

27. Übergangsmetallkomplexe gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass als Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden:

- 20 [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)Br]₂, [Rh(cod)₂]ClO₄, [Rh(cod)₂]BF₄, [Rh(cod)₂]PF₆, [Rh(cod)₂]ClO₆, [Rh(cod)₂]OTf, [Rh(cod)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [Rh(cod)₂]SbF₆, [Rh(nbd)Cl]₂, [Rh(nbd)Br]₂, [Rh(nbd)₂]ClO₄, [Rh(nbd)₂]BF₄, [Rh(nbd)₂]PF₆, [Rh(nbd)₂]OTf, [Rh(nbd)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl), [Rh(nbd)₂]SbF₆, [Ir(cod)Cl]₂, [Ir(cod)₂]PF₆, [Ir(cod)₂]ClO₄, [Ir(cod)₂]SbF₆, [Ir(cod)₂]BF₄, [Ir(cod)₂]OTf, [Ir(cod)₂]BAr₄ (Ar = 3,5-bistrifluormethylphenyl).

28. Übergangsmetallkomplexe gemäß mindestens einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der eingesetzten Übergangs-

metallverbindungen 25 bis 200 mol-% bezogen auf die eingesetzte Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 beträgt.

- 5 29. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 28 zur Herstellung von stereoisomerenangereicherten Verbindungen.
- 10 30. Verwendung gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die stereoisomerenangereicherte Verbindungen durch asymmetrische 1,4-Additionen, asymmetrische Hydroformylierungen, asymmetrische Hydrocyanierungen, asymmetrische Heck-Reaktionen und asymmetrische Hydrogenierungen erhalten werden.
- 15 31. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 29 und 30, dadurch gekennzeichnet, dass die stereoisomerenangereicherten Verbindungen zur Herstellung von Wirkstoffen in Arzneimitteln und Agrochemikalien, oder Zwischenprodukten dieser beiden Klassen verwendet werden.
- 20 32. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 28 als Katalysatoren.
- 25 33. Verfahren zur Herstellung von stereoisomerenangereicherten Verbindungen durch katalytische Hydrierungen von Olefinen, Enaminen, Enamiden, Iminen oder Ketonen, 1,4-Additionen, Hydroformylierungen, Hydrocyanierungen oder Heck-Reaktionen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren solche verwendet werden, die Übergangsmetallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 28 verwendet werden.
- 30 34. Verfahren gemäß Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der eingesetzten Übergangsmetallkomplexe 0.001 bis 5 mol-% bezogen auf das eingesetzte Substrat beträgt.

- 5 35. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die stereoisomerenangereicherten Verbindungen durch katalytische Hydrierung von Olefinen, Enamiden oder Iminen gewonnen werden.
- 10 36. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von -20°C bis 200°C gearbeitet wird.
37. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 34 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffdruck 0,1 bis 200 bar beträgt.
- 15 38. Katalysatoren enthaltend Übergangsmetallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 28.

Chirale Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft chirale Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe, ein Verfahren zur Herstellung chiraler Diphosphorverbindungen und deren Übergangsmetallkomplexe sowie deren Verwendung in asymmetrischen Synthesen.